

金属学原理

候增寿 卢光熙主编

上海科学技术出版社

TG11

H51

345325

金属学原理

侯增寿 卢光熙 主编



上海科学技术出版社

DW41/01



金属学原理

侯增寿 卢光照 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张16 字数371,000

1990年7月第1版 1990年7月第1次印刷

印数: 1—4,500

ISBN 7-5323-2014-6/TG·72

定价: 5.25元

前 言

卢光熙、侯增寿主编,陈仁悟、康大韬、王世清、赵子伟、陈康年参加编写的《金属学教程》,于1985年由上海科学技术出版社作为教学用书出版。为了把它纳入金属材料及热处理专业教材编审委员会(后改组为专业教学指导委员会)“七五”教材建设计划,使之能更好地为专业教学服务,曾由侯增寿具名提出样章送审。经编委会武汉会议审议、镇江会议确认,该书根据编委会制订的教学大纲修订、审稿后可作为教材出版。编者在这本书试用两年并广泛征求意见后,按照编委会的要求进行了全面修订。金属材料及热处理专业教学指导委员会认定本书为本专业推荐教材。

由于计划教学时数有限,为了使学生较好地掌握最必要的基础理论和基础知识,我们根据1987年在长沙召开的金属学研讨会与会同志的意见,删去了一部分内容,改正了一些错误和不妥之处;根据由浅入深、难点分散的原则,在编排上作了较大的变动,并把位错理论中较难理解的部分作了深入浅出的处理,放在最后一章。这一章可由任课教师根据具体情况予以取舍。对习题也进行了修订。

全部修订工作由卢光熙、侯增寿完成。浙江大学卢宗津为习题的修订提供资料并提出了有益的建议。考虑到专业教学计划中所列的课程名称,修订本定名为《金属学原理》。

本书由西安交通大学王小同教授及浙江大学毛志远教授主审。在专业教学指导委员会委员毛志远教授主持下,召开由专业教学指导委员会金属学小组成员组成的审稿会,对初稿进行了详细认真的审定。

编者衷心感谢两位主审和审稿会、长沙金属学研讨会全体与会同志以及北京航空航天大学谢希文教授,感谢他们对本书初稿提出了宝贵意见。

我们热诚希望本书能为专业教学提供方便,同时也深知自己的水平和精力有限,错误和不妥之处必然难免,诚恳地希望得到广大同行和读者的指正。

编者

1989年7月

导 论

人类究竟在什么年代进入铜器时期和铁器时期,至今尚无定论。生活在黄河上游的中华民族大约在五千年前开始使用锡青铜则已被考古学家肯定。被认为是记载春秋末年(公元前六世纪)齐国手工艺的古籍《周礼·考工记》,对当时生活用品及兵器制造中使用的青铜的化学成分与其用途间的关系,曾作出明确的总结。公元前七世纪末,我国在世界上已率先掌握了生铁铸造技术,随后又在公元前五世纪发明了通过退火使白口铁局部石墨化以便使之变得柔韧的方法。最先掌握钢的淬火技术的是埃及人,那大概是公元前九世纪的事。中国人掌握这项技术至少可追溯到公元前三世纪。东汉时期,中国锻冶大师们还曾经创造了反复叠打以改善钢材性能的办法。与金属有关的考古发现还可以举出许多。上述这些史料已足以说明,至少一千八百多年前,人们已经全面认识到化学成分以及铸造、锻压、热处理等加工过程对金属(包括纯金属和合金)的性能有重大影响。然而,在漫长的岁月里人们对这些事物的内在联系却一无所知。

十八世纪后期,炼铁工人格里格农(Grignon)创造了宏观分析方法;十九世纪中叶,索拜(Sorby)创造了金属显微分析方法,并用显微镜拍摄了第一张钢的显微组织照片;十九世纪末,伦琴(Röntgen)发现了X射线,二十世纪初,劳埃(Laue)和布拉格(Bragg)创立了晶体X射线衍射分析方法。人们从此学会了对金属组织和结构的分析,并逐步认识到化学成分不同的金属以及采用不同工艺加工处理的金属,其组织结构有所不同,同时认识到金属性能与其组织结构之间有一定联系。

金属学课程的主要内容就是金属的化学成分、加工过程与其组织结构和性能之间的关系。为了便于学习,这里初步介绍一些有关组织的概念及试验方法。

从金属材料或工件上的适当部位切取试样,用砂轮及粗砂纸磨平其某一特定平面,再用适当的化学试剂对磨面加以浸蚀,便可以用肉眼看到类似图0-1所示的图像。这种图像所显示的就是金属的宏观组织。图0-1中明暗相间的小块是金属中的晶粒。用手转动试样,可使明处变暗、暗处变明。说明这些小块相对于试样宏观表面的倾斜角度及走向不同。这是试剂浸蚀的结果。采用宏观分析方法可全面观察大块金属试样甚至整个金属制品中晶粒的形状、尺寸以及某些冶金缺陷。*

当金属晶粒细小到一定程度或需要观察金属组织中的某些细节时,宏观分析已无法奏效,这时应采用显微分析方法。显微分析使用的试样较小,磨面须用细砂纸磨光并用沾有抛光粉的绒布抛光成镜面。所用化学试剂一般作用比较微弱,浸蚀时间也较短。这样制成的试样叫做金相试样。放大后的金相试样浸蚀面大致如图0-2所示。

用金相显微镜观察金相试样时,将发生图0-3(b)所示的情况。对于纯金属,由于晶粒边界易于浸蚀,这里形成深沟。光线由显微镜的物镜照射到这里,反射光不能进入物镜,使晶界显现为暗色的线。晶粒内部浸蚀后仍为平面,反射光线可进入物镜,成像后发亮。

* 宏观分析还包括对金属制品外观的检查及对断口的分析。

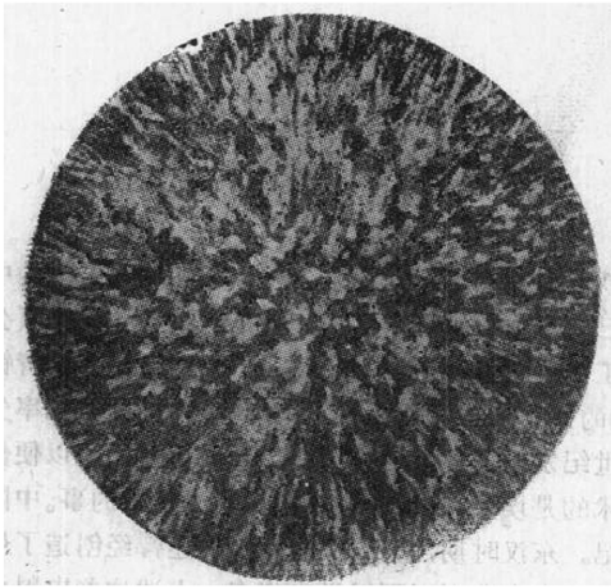


图 0-1 金属的宏观组织

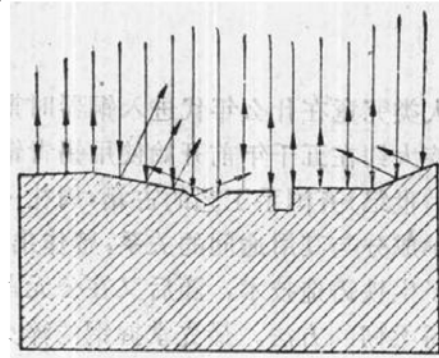
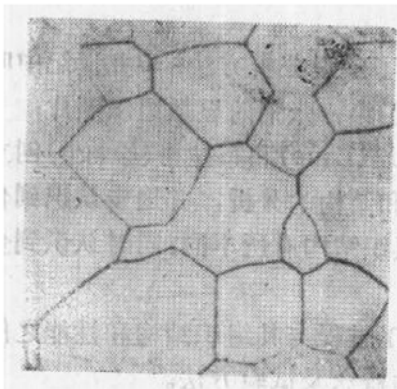
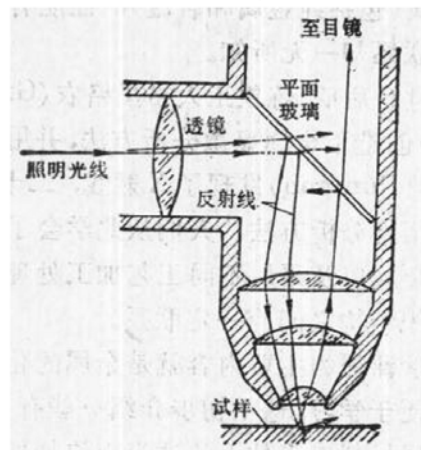


图 0-2 金相试样表面放大图像示意图



(a)



(b)

图 0-3 纯金属的显微组织(a)及其成像原理(b)

于是可以看到图 0-3(a) 所示的形貌。用这种方法观察到的组织叫做金相组织或显微组织。

工业上使用的金属材料主要是合金，即由两种或更多的金属元素或金属元素与非金属元素组成的物质。合金的显微组织一般比较复杂。图 0-4 是一种磷含量为 8.5% 的镍磷合金的显微组织。其中有白色卵形物，有球状小颗粒，剩下的是白色基体。前两者基本上是纯镍，基体是 Ni_3P 。这就是说，前两者化学成分和内部原子排列相同，基体的化学成分和原子排列则与它们不同。金属组织中化学成分不同、原子排列不同的组成物被称为不同的“相”。图 0-4 的显微组织就是由 α 相和 Ni_3P 相所构成。这个例子说明，合金的显微组织中可能含有若干种相(也可能只有一种相)。显微分析可以观察合金中各种相的形状、尺寸及分布，还可以观察某些细致的冶金缺陷。

光学金相显微镜的有效放大倍数有限,一般不超过 1500 倍。为了更清晰地分辨金属组织,需要使用电子显微镜。此时需将试样制成厚度仅几十 nm 的薄膜,或将金相试样表面的形貌用特殊方法制取复型,然后在电子显微镜下让电子束透过薄膜或复型而成像。用来观察这类试样的电子显微镜叫做透射电镜。如果让电子束象电视机显像管的电子束那样,有规律地在金相试样(或断口)表面扫描,也可以观察金相组织(或断口)图像。这样的电子显微镜叫做扫描电镜。

结构是指原子排列情况。透射电子显微镜可以反映有关结构的信息,然而进行结构分析时应用更广的仍是X射线衍射分析仪。

当一束平行单色光通过光栅时,会产生衍射条纹。知道了光的波长,就能根据条纹间距算出光栅上刻痕的间距。条件是波长和刻痕间距相当。金属中原子在三维空间有规律地排列,形成一个天然的三维光栅。选用一束可以透入金属的平行单色X射线作为光源,由于其波长与原子间距相当,X射线进入金属后即可产生衍射现象。用照相底片把衍射条纹(或斑点)记录下来(图 0-5),测量各条线间的距离,即可对金属结构作出分析。

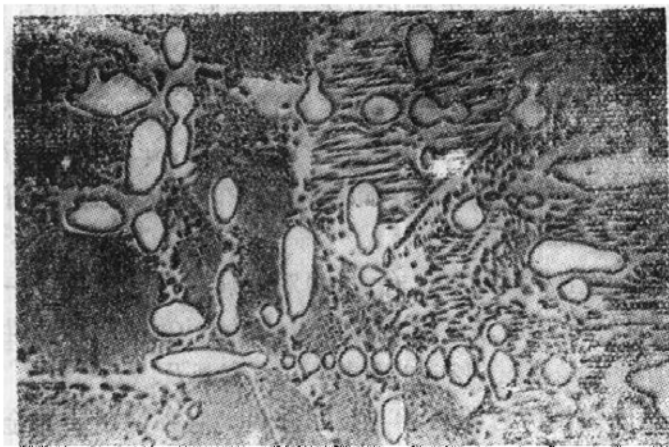


图 0-4 Ni-P 合金的显微组织 600x

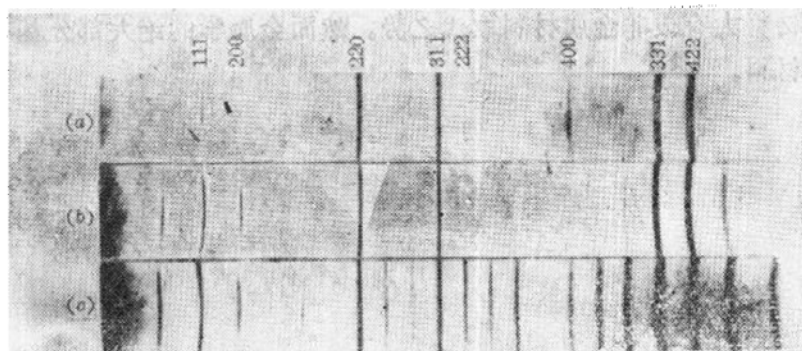


图 0-5 Cu-Au 合金的 X 射线衍射图

研究金属组织结构的方法还有很多种,至今仍不断有更新的方法出现。金属学就是以人类使用金属制造器械的经验和技术为实践基础,以金属组织结构和性能分析方法为研究手段,以物理、化学和物理化学为理论基础而建立和发展起来的一门学科。这门学科的建立与矿物学研究也有着不解之缘。矿物地质学家在研究矿物岩石的基础上建立了系统的晶体

学理论, 这些理论已被移植到金属的结构分析。对多晶体(由若干晶粒构成的晶体)岩石的研究建立了结晶的基本过程是形核和长大的概念, 这个概念同样被作为金属凝固及固态相变研究的基础。有趣的是, 被称为“金相学”之父的索拜, 竟是一位矿物学家。

大量试验研究工作使学者们积累了大量合金成分、温度与显微组织之间的关系的资料, 在物理化学有关溶液及相律等基础理论的指导下, 对这些资料综合整理, 绘制出了多种合金系统的相图。随后又根据冶金及铸造生产中发现的现象, 建立了合金凝固理论。根据锻压生产中发现的现象, 建立了金属塑性变形与再结晶理论。结合热处理生产与金属物理的研究成果, 建立了金属固态相变理论。二十世纪中叶, 金属物理有一个突破性进展, 这就是位错理论的建立和位错观察技术的开发。位错理论的引入, 大大丰富和深化了金属学, 使人们对强化金属的方法有了本质性的认识。

谈到这里, 实际上已经具体罗列了金属学课程的基本内容。应该指出, 虽然金属物理中一些定量概念不断被引入, 金属学中大部分概念仍是定性的。它不象数学、物理、化学那样教给学生一些基本定理, 使学生进行演绎、推理和计算。这门课的教学任务是使学生学会对实验结果进行归纳分析, 找出各种事物和因素之间的联系和它们相互制约的规律, 利用这些规律去解决实际问题。初学者常认为这门课程内容庞杂, 其实它的系统性极强。初学者常误认为只能靠死记硬背才能掌握课程内容, 殊不知首先必须深刻理解, 然后才能牢固记忆。金属学的特点是理论密切联系实际。它是一门专业基础课, 在学校的全部教学过程中, 它具有承上启下的任务。通过学习, 学生应该巩固基础课中的有关知识, 打好学习各门专业课的基础, 还应该学会学习专业课的方法。

1983年, 在一次会议上柯劳思(G. Krauss)对金属学的定义作了一点修改。他提出的定义可译为“金属学是将材料的加工过程与其行为(Behavior)、组织和性能联系起来的科学与技术”。此处的所谓行为是指材料在加工过程中的宏观及微观变化。这个定义并不十分全面。在这里介绍它是因为柯劳思将科学与技术并提。它强调了研究金属学的目的是开发新的加工技术、完善现有加工技术。

最后应该指出, 现今正处于塑料、陶瓷、复合材料与金属材料竞相发展的时代, 在若干领域内, 金属材料大有被非金属材料取代之势。然而金属学的绝大部分基本概念则可应用于一些非金属材料。

目 录

导论	1
第一章 纯金属的晶体结构	1
第一节 晶体学基础	1
一、晶体中原子间的结合	1
二、空间点阵	3
三、晶胞、晶系与布拉菲点阵	4
四、晶向指数和晶面指数	6
第二节 典型金属的晶体结构	9
一、三种典型金属晶体中的原子排列方式	10
二、三种典型金属结构中点阵常数与原子半径的关系	11
三、晶胞中的原子数	12
四、晶体中原子排列的致密度	12
五、典型金属晶体中原子间的间隙	13
六、多型性	14
七、亚金属与镧系金属的晶体结构	14
八、关于原子半径的概念	15
九、单晶体的各向异性与多晶体的伪各向同性	16
第三节 点缺陷	16
一、空位和间隙原子的形成	16
二、点缺陷的平衡浓度	17
三、点缺陷的运动	19
第四节 位错	19
一、电镜下的位错	19
二、位错模型	19
三、柏氏矢量	22
四、位错密度	25
第五节 界面	25
一、界面类型与结构	25
二、界面能	30
三、界面上的张力平衡与晶粒形状	30
四、堆垛层错	31
第二章 纯金属的凝固	35
第一节 纯金属凝固的基本过程	35
一、过冷现象	35
二、纯金属凝固的基本过程	36

第二节 液态金属	36
一、液态金属的某些性质	36
二、液态金属的结构	37
第三节 金属凝固的热力学条件	37
第四节 形核	38
一、均匀形核	38
二、非均匀形核	40
第五节 长大	43
一、长大的热力学条件	43
二、液-固界面的微观结构	43
三、晶核长大机制	44
第六节 金属凝固动力学及晶粒尺寸	45
一、金属凝固动力学	45
二、金属凝固后的晶粒尺寸	47
第三章 合金相的晶体结构	50
第一节 固溶体	50
一、置换固溶体	51
二、间隙固溶体	53
三、有序固溶体及固溶体的微观不均匀性	54
第三节 中间相	55
一、正常价化合物	55
二、电子化合物	56
三、受原子尺寸因素控制的中间相	58
第四章 二元合金相图	61
第一节 有关相图的基本知识	61
一、相律	61
二、合金成分表示方法	61
三、二元合金相图的建立	62
四、使用二元合金相图的基本方法	62
第二节 匀晶相图	63
一、相图分析	63
二、匀晶转变	63
三、匀晶系合金的不平衡凝固	65
四、具有极大点或极小点的匀晶相图	66
第三节 共晶相图	67
一、相图分析	67
二、共晶系合金的平衡凝固	67
三、共晶组织和初晶的形貌	71
四、共晶系合金的不平衡凝固	74
第四节 包晶相图	75
一、相图分析	75

二、典型合金的平衡凝固	76
三、不平衡条件下的包晶转变	77
第五节 其他类型的二元合金相图	77
一、其他类型的恒温转变	77
二、组元间形成中间相的相图	79
第六节 二元相图热力学初步	80
一、二元溶体的自由焓-成分曲线	80
二、公切线法则	80
三、自由焓曲线与二元合金相图	82
四、二元合金相图的一些几何规律	82
第七节 根据相图判断合金的性能	84
第五章 铁碳系	90
第一节 纯铁	90
一、纯铁的多型性	90
二、 α 铁和 γ 铁的结构	91
三、纯铁的性能与应用	91
第二节 碳与铁碳合金中的相	91
一、碳	91
二、碳在铁中的固溶体	91
三、渗碳体*	92
四、铁碳合金相图	93
第三节 铁-渗碳体相图	95
一、包晶转变线	95
二、共析转变线	96
三、共晶转变线	98
四、按组织分区的铁-渗碳体相图	99
第四节 铁-石墨相图	99
第五节 铁-碳合金的成分、组织与性能间的关系	102
一、含碳低于2.11%并按亚稳系统转变的合金	102
二、含碳2.11~6.69%并按亚稳系统转变的合金	103
三、按稳定系统转变的合金	104
第六节 钢中的杂质	104
一、硅和锰	104
二、硫	105
三、磷	106
四、氮	107
五、氢	108
六、氧	108
第六章 固态金属中的扩散	111
第一节 常扩散系数下的恒温扩散	111
一、扩散第一方程	111

二、扩散第二方程·····	111
三、扩散第二方程的应用·····	112
第二节 扩散的原子理论·····	115
一、原子跳动与扩散·····	115
二、扩散机制·····	116
第三节 达肯方程与扩散的热力学分析·····	119
一、柯肯达尔效应与达肯方程·····	119
二、扩散过程的热力学分析·····	120
第四节 反应扩散·····	121
第五节 影响扩散的因素·····	122
一、温度的影响·····	122
二、晶体结构的影响·····	123
三、第三元素的影响·····	123
四、界面扩散·····	123
五、电场作用下的扩散·····	124
六、热场作用下的扩散·····	125
第七章 合金凝固及铸件组织 ·····	127
第一节 合金在铸型中凝固时溶质的重新分布·····	127
一、合金凝固过程中固液两相的平衡成分·····	127
二、液固界面的局部平衡·····	128
三、液相完全混合时的溶质分布·····	128
四、液相完全不混合时的溶质分布·····	129
五、液相部分混合时的溶质分布·····	130
六、区域熔炼·····	131
第二节 成分过冷·····	132
一、温度梯度·····	132
二、成分过冷·····	132
三、成分过冷对液固界面形貌的影响·····	134
四、界面形貌对溶质分布的影响·····	134
五、共晶合金液固界面形貌·····	134
六、亚共晶合金铸件成分分布·····	135
第三节 金属铸锭的宏观组织·····	135
一、铸锭三区及其形成机制·····	135
二、影响铸锭组织的因素·····	136
三、铸锭(件)中的宏观组织缺陷·····	138
四、控制铸造金属组织的特殊措施·····	139
第八章 三元合金相图 ·····	143
第一节 总论·····	143
一、三元合金相图的主要特点·····	143
二、三元合金相图的成分表示方法——成分三角形·····	143
三、成分三角形中的特殊点和线·····	145

四、三元系中平衡转变的类型	145
五、共线法则及杠杆定律	146
六、重心定律	147
七、三元合金相图的平面化	148
八、自由焓-成分曲面及公切面法则	148
第二节 匀晶相图	150
一、立体模型	150
二、垂直截面	151
三、水平截面(等温截面)	152
四、连接线的方向	153
五、等温线投影图	154
六、析出次生相的两相平衡	154
第三节 共晶相图——三相平衡及四相平衡	155
一、立体模型	155
二、垂直截面	157
三、水平截面	157
四、投影图	158
第四节 三元合金相图中的四相平衡平面	160
一、立体模型中的四相平衡平面	160
二、投影图上的四相平衡平面	162
三、垂直截面上的四相平衡区	163
第五节 形成稳定化合物的三元系	163
一、只有一个二元系形成稳定化合物	164
二、两(或三)个二元系形成稳定化合物	164
三、形成稳定的三元化合物	164
四、分割部分的总数	165
第六节 实际三元相图举例	165
一、Fe-C-Cr 三元系垂直截面	165
二、Fe-C-Cr 三元系水平截面	166
三、Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图	167
四、Fe-C-P 三元系的投影图	168
第九章 金属的塑性变形	172
第一节 金属的弹性变形	173
一、弹性变形的实质	173
二、弹性变形的主要特点及弹性模量	173
第二节 单晶体金属的塑性变形	174
一、滑移	175
二、孪生	180
三、其他塑性变形方式	182
四、单晶体的应力-应变曲线	182
第三节 晶体滑移的位错机制	183

一、位错滑动与晶体滑移·····	183
二、弗兰克-瑞德位错增殖机制——U型平面源·····	185
三、交滑移的位错机制·····	185
四、刃型位错的攀移·····	186
第四节 多晶体的塑性变形·····	187
一、多晶体塑性变形的特点·····	187
二、多晶体的应力-应变曲线·····	188
第五节 合金的塑性变形·····	188
一、固溶体的塑性变形·····	188
二、复相合金的塑性变形·····	189
第六节 塑性变形对金属组织与性能的影响·····	189
一、显微组织的变化·····	190
二、形变织构·····	191
三、塑性变形对金属力学性能的影响·····	192
四、残余应力·····	194
五、塑性变形对金属的物理、化学性能的影响·····	195
第十章 回复、再结晶与金属热加工·····	197
第一节 冷变形金属在加热时的组织、性能变化·····	197
一、回复与再结晶·····	197
二、回复与再结晶的驱动力·····	193
三、回复与再结晶时金属性能的变化·····	198
第二节 回复·····	199
一、回复过程中内应力的消除·····	199
二、回复阶段组织与结构的变化·····	199
三、回复的动力学·····	200
第三节 再结晶·····	200
一、再结晶动力学·····	200
二、再结晶形核·····	201
三、影响再结晶过程的主要因素和再结晶后的晶粒尺寸·····	203
第四节 晶粒长大·····	205
一、晶界的迁移·····	206
二、晶粒正常长大·····	206
三、异常晶粒长大(二次再结晶)·····	207
第五节 再结晶组织·····	208
一、再结晶图·····	208
二、退火孪晶·····	208
三、再结晶织构·····	209
第六节 动态回复与动态再结晶·····	210
一、动态回复·····	211
二、动态再结晶·····	212
第七节 金属材料的热压力加工·····	213

一、热加工的温度范围.....	214
二、流线.....	214
三、带状组织.....	215
第八节 超塑性加工	216
一、超塑性.....	216
二、实现超塑性的条件.....	216
三、超塑形变时的组织变化.....	217
四、超塑性加工.....	217
第十一章 金属强化的位错机制	221
第一节 位错的弹性行为	221
一、位错的应力场.....	221
二、位错的应变能.....	223
三、位错的线张力.....	224
四、作用在位错上的力.....	224
五、位错间的交互作用力.....	225
第二节 面心立方晶体中的位错	227
一、全位错与不全位错.....	227
二、面心立方晶体中的全位错与不全位错.....	228
三、位错反应与扩展位错.....	229
第三节 金属强化的位错机制	231
一、加工硬化.....	231
二、固溶强化.....	234
三、分散强化.....	234

第一章 纯金属的晶体结构

导论中曾经指出,对金属组织、结构的分析和研究是金属学中的核心问题。

纯金属和合金在固态下通常都是晶体。要了解金属材料内部的组织结构,首先必须了解晶体中原子的相互作用和结合方式、有关晶体学的一些基础知识、典型金属理想晶体的结构以及实际晶体中的各种晶体缺陷。

第一节 晶体学基础

一、晶体中原子间的结合

目前已经知道,晶体中原子间的结合(也叫作键合)方式主要有四种:(1) 分子结合,又叫作范德瓦耳斯 (Van der Waals) 结合;(2) 离子结合;(3) 共价结合;(4) 金属结合。

(一) 范德瓦耳斯结合

这种结合往往产生于原来具有稳定的电子结构的原子及分子之间,例如具有满壳层结构的情气性体元素,或已形成共价结合的分子等等。它们结合成晶体时,每个原子或分子基本上保持着原来的电子结构。

这种结合的实质是一种瞬时电偶极矩的感应作用,可以用图 1-1 说明。从图中可以看出在瞬时状态为(a)时两个原子间存在静电引力,(b)状态时则相互排斥。如出现瞬时状态(a)的几率大于(b),两原子间相互吸引作用将占优势,这时两个原子间将产生一定的引力,即范德瓦耳斯吸引作用力。显然这种作用力是很小的。研究结果表明:

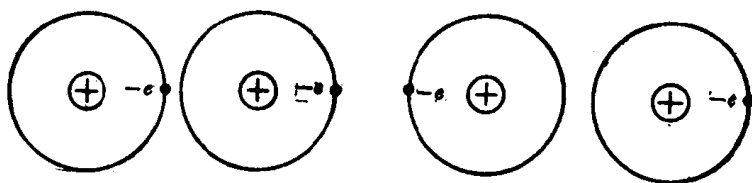


图 1-1 分子晶体中瞬时电偶极矩的产生

$$\text{范德瓦耳斯作用力} = -\frac{C}{r^6} \quad (1-1)$$

式中 C 为一常数, r 为两原子间距离。由上式可以看出,当 r 增大时,引力迅速减小。

(二) 离子结合

靠这种形式结合的晶体称为离子晶体或极性晶体。最典型的离子晶体是由周期表中 IA 族的碱金属(如 Li、Na、K、Rb、Cs)和 VIIA 族的卤族元素(如 F、Cl、Br、I)组成的化合物。

这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子，使自己成为带正电的正离子；而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子，这样，正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。

离子晶体要求正负离子相间排列，这在晶体结构上有明显的反映。具有这种结合的晶体，其硬度较高，塑性较差，性质较脆。

(三) 共价结合

共价结合是靠相邻的两个原子各贡献一个电子形成的。这两个电子的自旋取向应相反，这样便可在两个原子核间形成较强的引力。

碳、硅、锗等 IVA 族元素都是共价晶体，它们的原子排列规律相同。共价晶体也具有较高的硬度和较低的塑性。

(四) 金属结合

金属结合的基本特点是电子的“共有化”。当金属原子结合成晶体时，价电子不再被束缚在各个原子上，而是在整个晶体内运动，形成电子气。

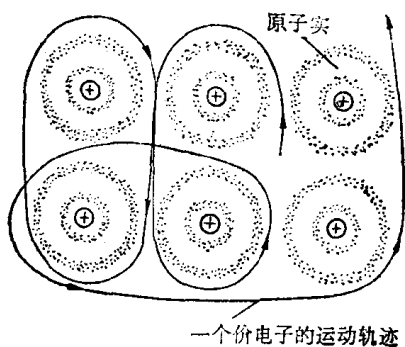


图 1-2 金属结合示意图

它们遍及整个晶体，如图 1-2 所示，那些失去价电子、“浸”在电子气中带正电的粒子叫做原子实（也叫做正离子实），依靠电子气和正离子实之间的库仑作用，金属原子便结合在一起，成为晶体。

显然，晶体中原子间距越小，电子气密度便越大，库仑作用越强，原子间相互结合越紧密。但是，当晶体体积缩小到一定大小时，在共有化电子密度增加的同时，电子的动能也要增大，并产生斥力阻碍晶体体积进一步缩小。此外，当原子实相互接近到它们周围的电子云相互重叠时，也将产生强烈的排斥作用。由以上两种原因产生的斥力与电子气和正离子实之间的引力达到平衡时，晶体中的原子间距也就达到了平衡距离。

金属中正的电阻温度系数、导电性、导热性、塑性和金属光泽都是和共有化电子可以在整个晶体中运动相联系的。

金属结合与前三种结合相比，有一重要特点，即金属结合对原子在晶体中排列的具体形式无特殊要求。这样，由于原子排列得越紧凑，体系的能量越低，晶体也就越稳定，所以金属晶体中的原子排列都比较紧密。

(五) 结合能

原子能够结合为晶体的根本原因，是原子结合起来后，体系的能量可以降低，即在分散的原子结合成晶体的过程中，会有一定的能量 E 释放出来。这个能量叫作结合能。

晶体中的原子之间可以相互吸引，也可以相互排斥。吸引作用在远距离时是主要的，而排斥作用在近距离时是主要的。吸引作用的起因是异性电荷之间的库仑引力；排斥作用的起因则是同性电荷间的库仑力和原子实周围电子气相互重叠引起的排斥。

设以 f_a 代表引力， f_r 代表斥力， R 代表原子间距离，则

$$f_a = -\frac{a}{R^m} \quad (1-2)$$

$$f_r = \frac{b}{R^n} \quad (1-3)$$

原子间净作用力 f 应为

$$f = f_e + f_r = -\frac{a}{R^m} + \frac{b}{R^n} \quad (1-4)$$

式中 a, b, m 及 n 均为常数, 且 $m < n$ 。从式中可以看出当 R 较大时 f_r 很小, $|f_e|$ 较大, 故 $f < 0$, 即原子间相互吸引。当 R 小到一定程度以后, f_r 很大而 $|f_e|$ 很小, 故 $f > 0$, 原子间相互排斥(图 1-3)。由图可以看出当 $R = R_0$ 时, $f = 0$, 即 $f_r = |f_e|$ 时, 原子间作用力达到平衡。

显然, 把原子从晶体中拿走需要作功, 其大小等于将 f - R 曲线由 R 积分至 ∞ 处。这时所作的功便是原子在平衡位置时的位能, 它在数值上就等于晶体中原子间的结合能。位能 W 随原子间距 R 的变化如图 1-3 下部的曲线所示, 从图中可以看出当 $R = R_0$ 时, $W = W_{\min}$, W_{\min} 的负值即为晶体中原子的结合能, R_0 就是原子间的平衡距离。以上是用两个原子来进行分析的, 显然这些规律可以推广到许多原子结合在一起时的情况。结合方式不同, 结合能是不同的。离子晶体、共价晶体的结合能最大, 约为几千 kJ/mol; 金属晶体的结合能以过渡族元素为最大, 约为 400~800 kJ/mol, Cu、Ag、Au 约为 300~350 kJ/mol, 而碱金属约为 80~160 kJ/mol; 范德瓦耳斯结合的结合能最小, 只有几十 J/mol。

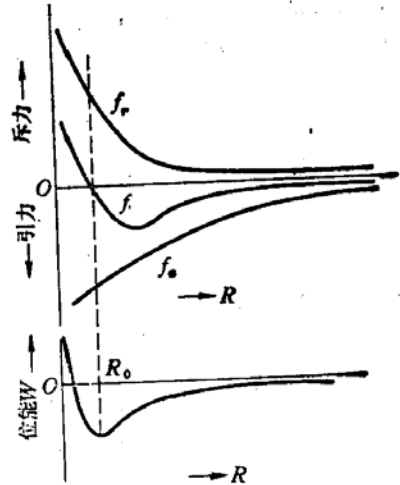


图 1-3 两个原子间的作用力与位能

二、空间点阵

在实际晶体中, 原子排列总的来看是有规则的。但晶体中的每个原子都在围绕着它的平衡位置不停地振动着, 而且这种振动随温度的升高而加剧。此外, 晶体中还存在着局部破坏原子排列完整性的各种缺陷。为了方便, 这里先把晶体看作是由不动的原子所组成、而且不含各种缺陷的理想晶体。

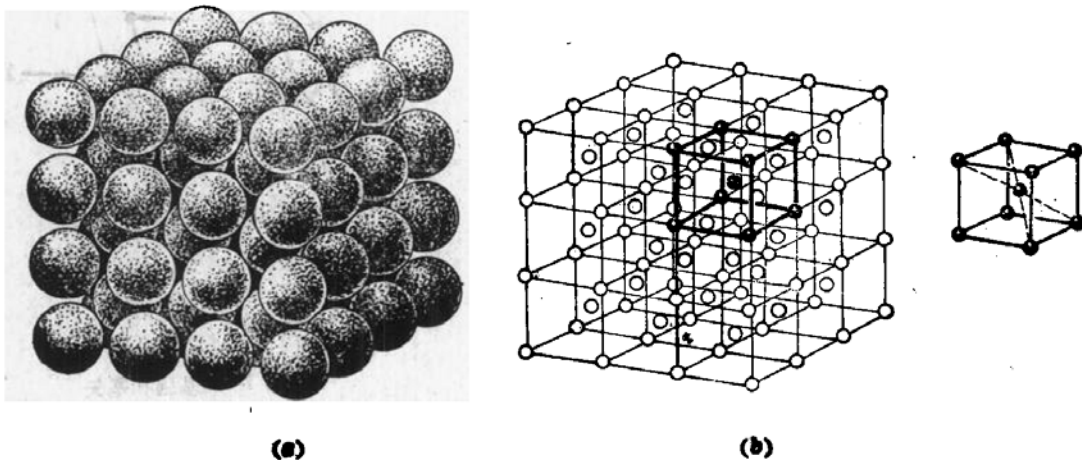


图 1-4 晶体(a)和空间格子(b)

为了便于研究晶体中的原子排列，可以抽象出一些几何点。这些几何点可以是原子或

分子的中心，也可以是相同的原子群的中心，但所有各几何点的周围环境必须相同。这样得到的几何点构成的阵列叫作空间点阵。这些几何点叫做阵点。为了表达空间点阵的几何规律，可以用许多相互平行的直线将阵点联结起来，构成一个三维的几何格架，如图 1-4 所示。这种格架叫作空间格子或晶格。应当指出，在给定的空间点阵中，阵点的位置是一定的，但通过阵点联成的空间格子则可因联结方法不同而有多种形式（图 1-5）。阵点是空间点阵的基本要素，但空间格子却可以人为地选定。

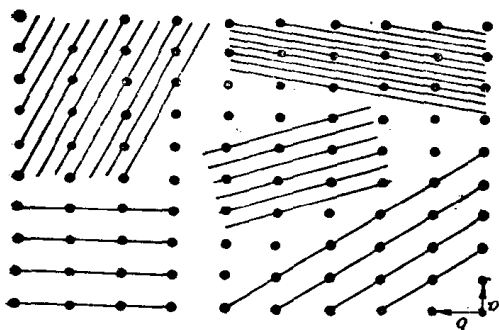


图 1-5 在同一空间点阵中联成不同的空间格子(平面图)

三、晶胞、晶系与布拉菲点阵

当用适当的直线把点阵描绘成空间格子时，便可以认为点阵是由具有代表性的基本单元(通常是选取一个最小的平行六面体)组成的，如图 1-4(b)中用加粗线画出的平行六面体所示。将这一基本单元在三维空间重复堆砌，即可构成空间点阵。这个基本单元叫做晶胞，它反映了点阵中阵点排列的方式。对于同一个点阵，阵点的联法可以不同，由此选取的晶胞形状也将不同，如图 1-6 所示。选取晶胞的原则是：要使选出的晶胞尽可能地反映出点阵的对称性，和尽可能只在平行六面体的八个顶角上有阵点。只在平行六面体的八个顶角上有阵点的晶胞，就叫做简单晶胞或初基晶胞。以上两个选取晶胞的原则有时是互相矛盾的。为了更好地反映出点阵的对称性，往往不选取简单晶胞，而选取在平行六面体的体心、面心、或底心上也有阵点的基本单元作为晶胞。

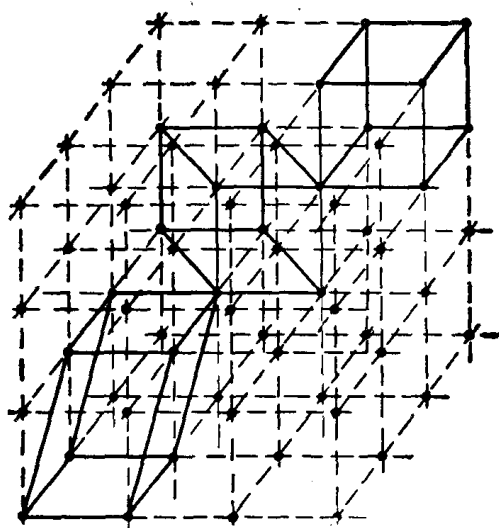


图 1-6 在同一点阵中选取不同的晶胞

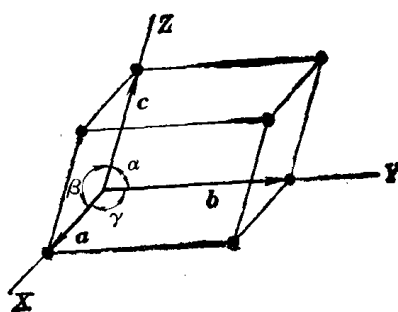


图 1-7 基胞和基矢

以晶胞角上某一阵点为原点，以晶胞上过原点的三个棱为坐标轴建立坐标系。三个棱边可作为描述点阵的基本矢量，简称基矢。三个基矢的长度 a 、 b 、 c 和三个基矢间的夹角 α 、 β 、 γ 。

γ 是描述这个点阵的基本参数。前者统称为点阵常数(图 1-7)。

以任一阵点为原点, 在三个基矢方向上作平移, 就可得到整个点阵。点阵中任一阵点的位置均可用基矢表示。

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1-5)$$

式中 \mathbf{r}_{uvw} 为由原点到某一阵点的矢量, u, v, w 分别表示沿三个基矢方向平移的基矢数, 它们均为整数。

晶胞体积 V 也可用基矢表示

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (1-6)$$

在晶体学中根据晶胞中三个基矢的长度 a, b, c 及它们之间的夹角 α, β, γ 将晶体进行分类。分类时只考虑 a, b, c 是否相等, α, β, γ 是否相等, 它们是否为直角等等, 而不涉及晶胞内原子的具体排列。这样一来, 可将所有晶体分成七种类型, 或者叫七个晶系。

1848 年布拉菲(A. Bravais) 用数学分析法证明晶体中的空间点阵只能有 14 种。这 14 种空间点阵叫做布拉菲点阵, 它们的晶胞示于图 1-8, 它们的名称、与七个晶系的关系以及七个晶系的几何特征见表 1-1。

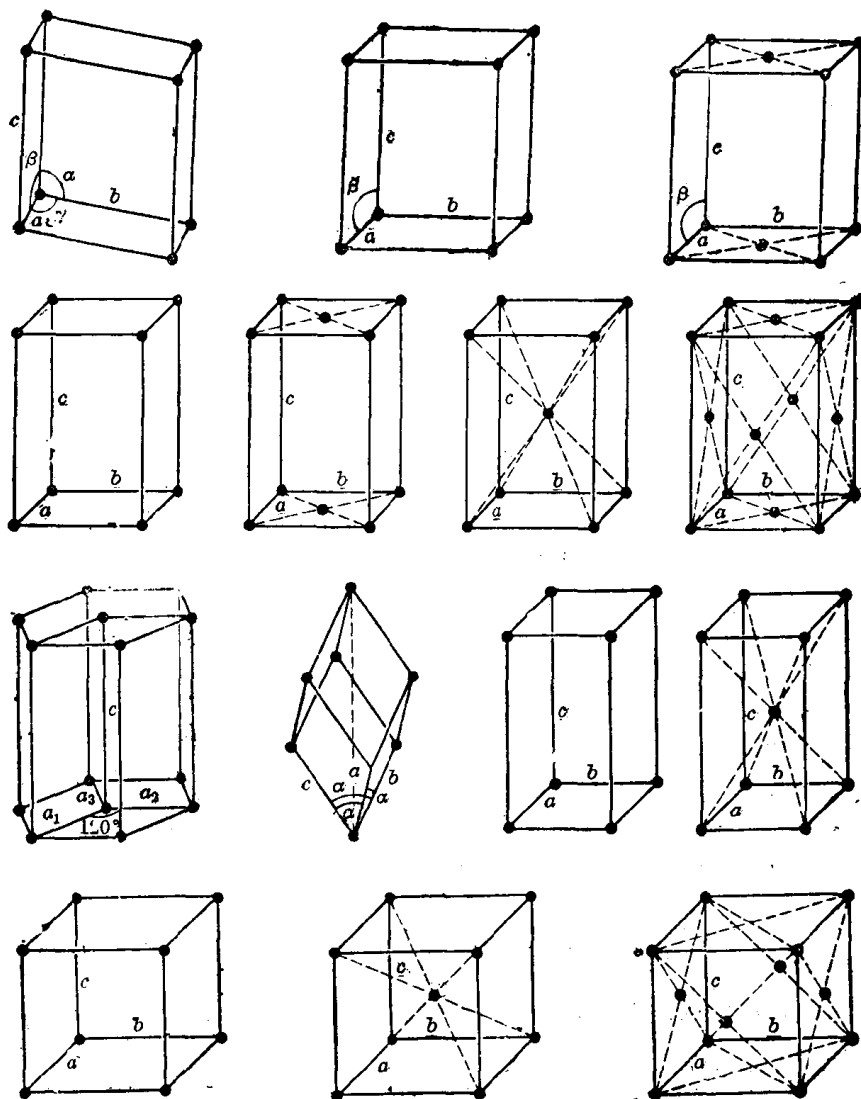


图 1-8 14 种布拉菲点阵的晶胞

表 1-1 布拉菲点阵与七个晶系

布拉菲点阵	晶 系	棱 边 长 度 与 夹 角 关 系
简单三斜	三 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
简单单斜 底心单斜	单 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正 交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
简单六方	六 方	$a = b$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
简单菱方	菱 方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
简单四方 体心四方	四 方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
简单立方 体心立方 面心立方	立 方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

四、晶向指数和晶面指数

在金属学中讨论有关晶体的形成、形变、固态相变等问题时，往往需要涉及到晶体中的某些方向（称为晶向）和某些平面（称为晶面）。为了区分不同的晶面和晶向，需要有一个统一的规则来标志它们。这种标志叫做晶向指数和晶面指数。国际上通用的是密勒 (Miller) 指数，现分述如下：

(一) 晶向指数

晶向指数是按以下几个步骤确定的。

(1) 以晶胞的某一阵点为原点，三个基矢为坐标轴，并以点阵基矢的长度分别作为三个坐标的单位长度。

(2) 过原点作一直线 OP，使其平行于待标志的晶向 AB(图 1-9)。

(3) 在直线 OP 上选取距原点 O 较近的一点 P，确定 P 点的三个坐标值。P 点通常为距 O 最近的阵点。

(4) 将这三个值乘以公倍数化为最小整数 u, v, w ，加上方括号， $[uvw]$ 即为 AB 晶向的晶向指数*。如果 u, v, w 中某一数为负值，则将负号标注在该数的上方。

图 1-10 给出了正交点阵中几个晶向的晶向指数。

显然晶向指数表示的是一组相互平行、方向一致的直线的指向。若晶体中两直线相互平行但方向相反，则它们的晶向指数的数字相同，而符号相反。如 $[2\bar{1}1]$ 和 $[211]$ 就是两个相互平行、方向相反的晶向。

在立方晶系中 $[111]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[11\bar{1}]$ 八个晶向，指的是立方体中四个体对角线的方向。从晶体的对称关系来看，这一组晶向在性质上是等同的。

* 晶体中有些晶向，其晶向指数中含有无理数。这样的晶向称为无理晶向。

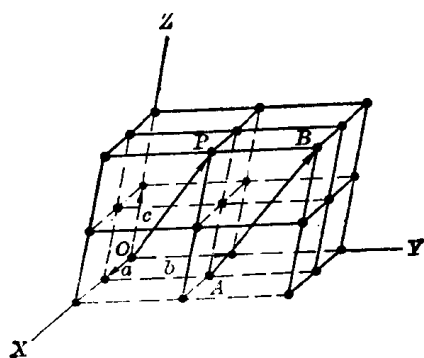


图 1-9 晶向指数的确定

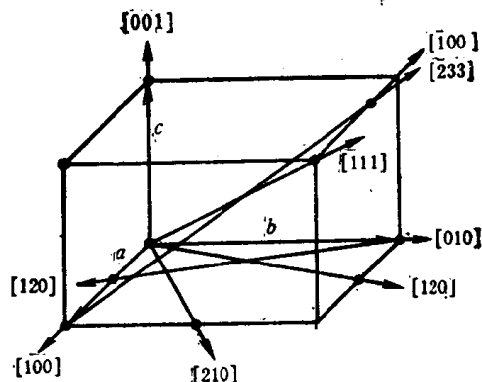


图 1-10 正交点阵中几个晶向的晶向指数

性质相同的晶向总称为晶向族。晶向族用 $\langle uvw \rangle$ 表示，上述八个晶向即可用 $\langle 111 \rangle$ 表示。同理， $\langle 100 \rangle$ 代表 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$ 六个晶向。

(二) 晶面指数

晶面指数的确定方法如下：

- (1) 在点阵中设置参考坐标系，设置方法与确定晶向指数时相同，但不能将坐标原点选在待确定指数的晶面上。
- (2) 以点阵基矢的长度为单位，量出待定晶面在各坐标轴上的截距，如图 1-11 所示。
- (3) 取三个截距的倒数，并以最小公倍数乘这三个倒数，得到三个最小的整数 h 、 k 、 l 。
- (4) 将求得的 h 、 k 、 l 用圆括号括起来， (hkl) 即为该晶面的晶面指数。如果晶面在坐标轴上的截距为负，则在相应的指数上边加一负号。

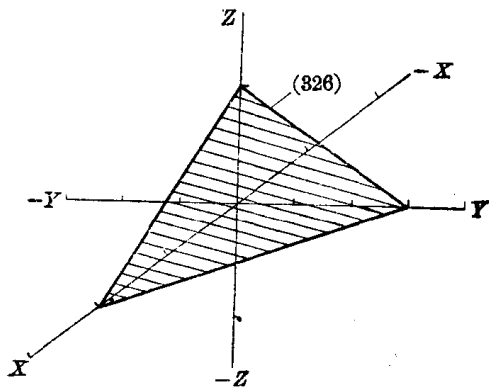


图 1-11 晶面指数的确定

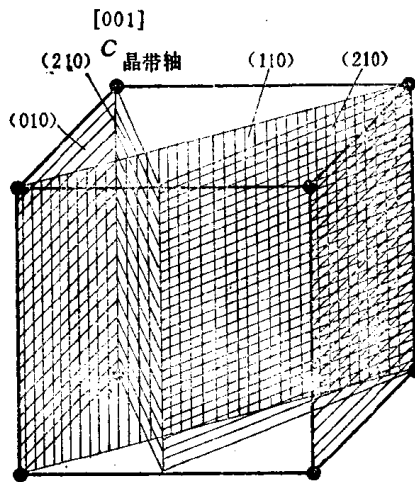


图 1-12 正交点阵中一些晶面的面指数

图 1-12 为正交点阵中一些晶面的晶面指数。

平行晶面的晶面指数相同，或数字相同而正负相反，如 (hkl) 与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ， $(10\bar{1})$ 与 $(\bar{1}01)$ 等。

在立方晶系中，数字相同但排列顺序不同的晶面指数所代表的晶面属于同一晶面族。晶面族中所有晶面的性质是等同的。晶面族用 $\{hkl\}$ 表示，例如，

* 如果三个数字中有无理数，这个晶面指数所代表的晶面称为无理晶面。

$$\begin{aligned}
\{100\} &= (100) + (010) + (001) \\
\{111\} &= (111) + (\bar{1}\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (11\bar{1}) \\
\{110\} &= (110) + (101) + (011) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1}) \\
\{112\} &= (112) + (121) + (211) + (\bar{1}\bar{1}2) + (\bar{1}2\bar{1}) + (21\bar{1}) \\
&\quad + (\bar{1}21) + (\bar{2}11) + (\bar{2}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{2}1\bar{1}) + (\bar{2}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{2}\bar{1}\bar{1})
\end{aligned}$$

晶面族不仅包括了相互平行的一组晶面,而且也就包括了位向不同,但晶面间距相等、原子排列相同的若干组平行晶面。

(三) 晶带

相交于同一直线的一组晶面组成一个晶带。这一组晶面叫做共带面,而该直线(用晶向指数表示)叫做晶带轴。图 1-12 中所有画有阴影线的晶面都属于 $[001]$ 晶带。同一晶带中各晶面的法线均与晶带轴垂直。

在立方晶系中,晶向指数与晶面指数的数字和顺序相同时,该晶向垂直于该晶面。也就是说该晶向即为该晶面的法线。若晶带轴的指数为 $[uvw]$,由矢量代数可以证明,该晶带中任一晶面 (hkl) 与晶带轴指数间均具有下列关系;

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-7)$$

根据晶带的定义可知,任意两个非平行晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 必有一交线,该交线即为它们的晶带轴。在立方晶系中,该晶带轴的指数 $[uvw]$ 可由下式求出:

$$\begin{cases} u = k_1l_2 - k_2l_1 \\ v = l_1h_2 - l_2h_1 \\ w = h_1k_2 - h_2k_1 \end{cases} \quad (1-8)$$

(四) 六方晶系的晶向指数与晶面指数

六方晶系的晶向指数与晶面指数也可以用上述方法标定。参阅图 1-13, a_1 、 a_2 、 c 为坐标轴。

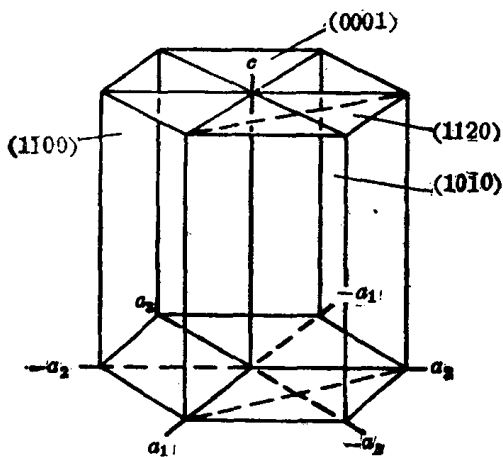


图 1-13 六方晶系晶面指数

a_1 与 a_2 间的夹角为 120° 。按这种方法,六方晶系六个柱面的晶面指数应为 (100) 、 (010) 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}0)$ 。这六个面是同类型的晶面,但其面指数中的数字却不尽相同。用这种方法标定晶向指数也有类似情况,例如 $[100]$ 和 $[110]$ 是等同晶面,但晶向指数的数字却不相同。为了解决这一问题,可采用专用于六方晶系的指数标定方法。

这一方法是以 a_1 、 a_2 、 a_3 和 c 四个轴为坐标轴, a_1 、 a_2 、 a_3 彼此间的夹角均为 120° 。晶面指数的标定方法与前述基本相同,但须用 $(hkil)$ 四个数字表示。根据立体几何,在三维空间中独立的

坐标轴不会超过三个。上述方法中位于同一平面上的 h 、 k 、 i 中必定有一个不是独立的。可以证明, h 、 k 、 i 之间存在着下列关系:

$$i = -(h + k) \quad (1-9)$$

此时六个柱面的指数就成为 $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(\bar{1}010)$ 、 $(0\bar{1}10)$ 和 $(1\bar{1}00)$, 数字全部相同,于是可以把它归并为 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族。

采用这种四轴坐标时,晶向指数的确定方法也和采用三轴系时基本相同,但须用 $[uvw]$ 四个数来表示。同理 u, v, t 三个数中也只能有两个是独立的,根据晶面指数的特点,它们之间的关系被规定为:

$$t = -(u + v) \quad (1-10)$$

根据上述规定,当沿着平行于 a_1, a_2, a_3 轴方向确定 a_1, a_2, a_3 坐标值时,必须使沿 a_3 轴移动的距离等于沿 a_1, a_2 轴移动距离之和的负数。这种方法的优点是同类型晶向的指数相同,但比较麻烦。

尽管作出了 $t = -(u + v)$ 的规定,用四轴坐标系标注晶向指数并不十分容易,对此读者不妨一试。用三轴坐标系标注六方晶系中的晶向指数则比较方便。三轴坐标系标出的晶向指数 $[UVW]$ 与四轴坐标系标出的晶向指数 $[uvw]$ 存在下列关系:

$$u = \frac{1}{3}[2U - V]$$

$$v = \frac{1}{3}[2V - U]$$

$$t = -\frac{1}{3}[U + V]$$

$$w = W$$

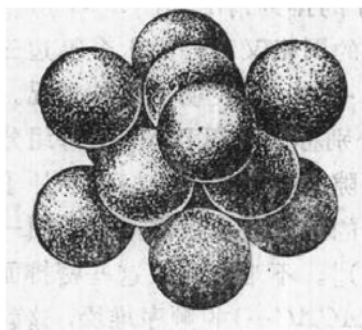
对于六方晶系,可先用三轴坐标系标出给定晶向的晶向指数,再利用上述关系按四轴坐标系标出该晶向的晶向指数。这是一种比较方便的办法。

第二节 典型金属的晶体结构

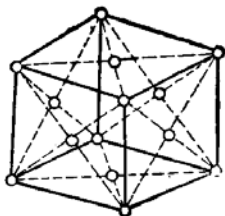
晶体结构是指晶体中原子排列的具体方式。这里先不考虑晶体缺陷,只讨论金属的理想晶体结构。

绝大多数典型金属都具有高对称性的简单晶体结构。最典型的是面心立方结构(代号A1)、体心立方结构(代号A2)和密排六方结构(代号A3)。这几种晶体的晶胞如图1-14至1-16所示。

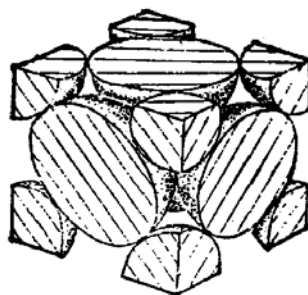
应该指出,密排六方结构中各原子周围环境不同。在十四种布拉菲点阵中没有密排六方。将密排六方晶体中两个原子抽象为一个阵点,这样抽象出来的空间点阵属于简单六方。



(a)

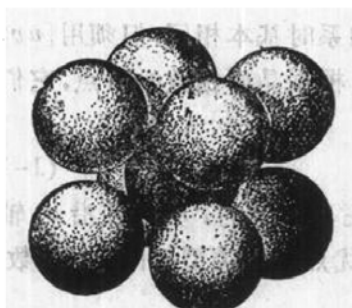


(b)

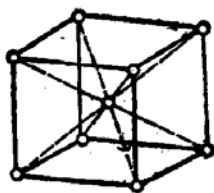


(c)

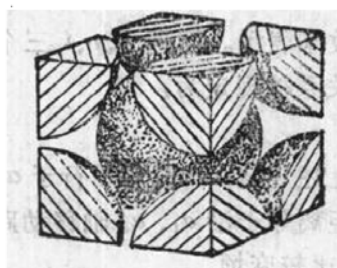
图 1-14 面心立方结构



(a)

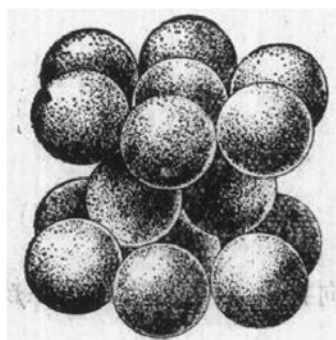


(b)

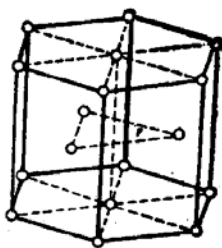


(c)

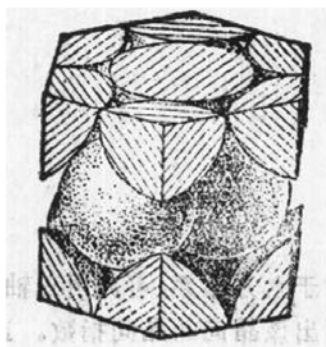
图 1-15 体心立方结构



(a)



(b)



(c)

图 1-16 密排六方结构

一、三种典型金属晶体中的原子排列方式

我们可以近似地把金属晶体中的原子看作大小相同的刚球 (图 1-14 至 1-16 的 (a))。从这三个图中不难看出,在面心立方和密排六方晶体中,原子排列得都比体心立方晶体更为紧密。在面心立方和密排六方晶体中,每个原子和最近邻的原子之间都是相切的;而在体心立方晶胞中,除位于体心的原子与位于顶角上的八个原子相切外,八个顶角原子互不相切。

在密排六方和面心立方晶体中都有一个原子密排程度最高的晶面,这就是密排六方晶体中的 $\{0001\}$ 和面心立方晶体中的 $\{111\}$ 。在这些晶面上原子的排列情况如图 1-17 所示。可以把密排晶面的原子中心连成六边形的网格,这个六边形的网格又可分为六个等边三角形,而这六个三角形的中心又与原子的六个空隙中心相重合。图 1-18 表明了这种情况。从图 1-18(a) 可以看出,这六个空隙可分为 Δ 型和 ∇ 型两组,分别称为 B 组和 C 组,每组分别构成一个等边三角形,而且这个等边三角形的边长,即同组空隙间的距离又恰好等于原子间距。因此,当逐层分析密排面的堆垛时,上面一层密排面上的原子应当正好落在下面一层 (A 层) 密排面的一组 (B 组或 C 组) 间隙上 [图 1-18(b) 和 (c)]。不难想到,这些密排面在空间的密排堆垛方式可以有两种情况。一种按 $ABAB\cdots$ (或 $ACAC\cdots$) 的顺序堆垛,这就是密排六方结构;另一种是按 $ABCABC\cdots$ 的顺序堆垛,这就是面心立方结构。当沿面心立方晶胞的体对角线 ($[111]$ 方向) 观察时,就可以看到 (111) 面的这种堆垛方式 (图 1-19)。

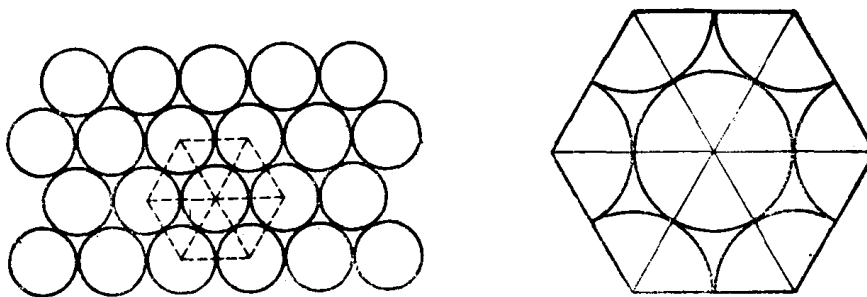


图 1-17 密排六方晶体和面心立方晶体中密排面上的原子排列

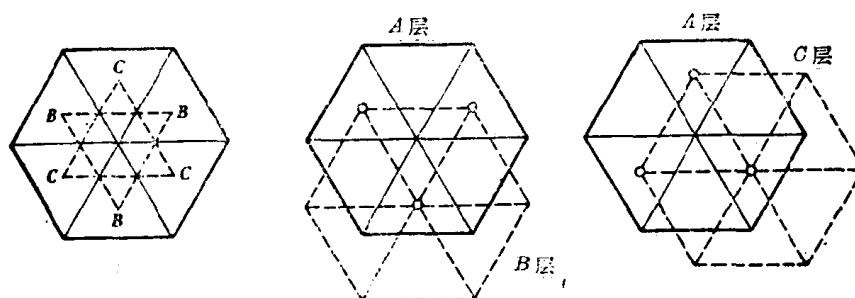


图 1-18 面心立方和密排六方晶体中密排面的分析

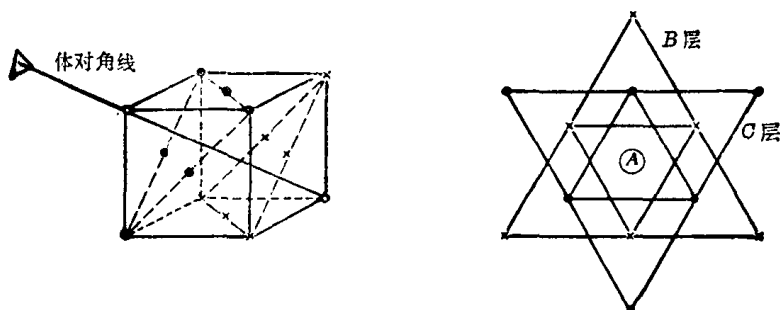


图 1-19 面心立方晶体中的密排面堆垛

二、三种典型金属结构中点阵常数与原子半径的关系

前已述及, 晶胞棱的长度(a, b, c)称为点阵常数(或称晶格常数)。如把金属原子看作刚球, 并设其半径为 R , 则根据简单的几何学知识就可以求出 a, b, c 与 R 之间的关系。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{面心立方结构 } (a=b=c) & \sqrt{2}a=4R \\ \text{体心立方结构 } (a=b=c) & \sqrt{3}a=4R \\ \text{密排六方结构 } (a=b \neq c) & a=2R \end{array} \right\} \quad (1-11)$$

点阵常数的单位是 nm , $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。表 1-2 给出一些常见金属的结构及点阵常数。

如果把原子设想为等径刚球, 则在密排六方结构中 c/a 应为 1.633, 从表 1-2 中可以看出实际金属的 c/a 值并非如此, 这说明金属原子为等径刚球只是一种近似的假设。

表 1-2 一些重要金属的点阵常数

金 属	点阵类型	点 阵 常 数 (nm)	金 属	点阵类型	点 阵 常 数 (nm)
Al	A1	0.40496	Mo	A2	0.31468
γ -Fe	A1	0.36468	W	A2	0.31650
Ni	A1	0.35236	Be	A3	a 0.22856 c 0.35882 c/a 1.5677
Cu	A1	0.36147	Mg	A3	a 0.32094 c 0.52105 c/a 1.6235
Rh	A1	0.38044	Zn	A3	a 0.26649 c 0.49468 c/a 1.8563
Pt	A1	0.39239	Cd	A3	a 0.29788 c 0.56167 c/a 1.8858
Ag	A1	0.40857	α -Ti	A3	a 0.29444 c 0.46737 c/a 1.5873
Au	A1	0.40788	α -Co	A3	a 0.2502 c 0.4061 c/a 1.623
V	A2	0.30782			
Cr	A2	0.28846			
α -Fe	A2	0.28664			
Nb	A2	0.33007			

三、晶胞中的原子数

从图 1-14 至 1-16 的(c)中可以看出,晶胞中顶角处的原子为几个晶胞所共有,而位于晶胞面上的原子也同时属于两个相邻晶胞,只有在晶胞体积内的原子才单独为一个晶胞所有。金属中常见的三种晶体结构中每个晶胞所占有的原子数 n 如下:

面心立方结构

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

体心立方结构

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

密排六方结构

$$n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

四、晶体中原子排列的致密度

前已谈及,不同晶体中原子排列的致密程度是不同的。表示晶体中原子排列的致密程度有两种方法:一是计算每个原子周围最近邻且等距的原子的数目,这个数目叫做配位数;二是计算单位晶胞体积中原子实占的体积,即原子体积与晶胞体积之比,这个比值叫作致密度(K)。三种典型晶体结构的配位数和致密度如下:

	配位数	致密度 $K = \frac{nv}{V}$
A1	12	0.74
A2	8	0.68
A3	12	0.74

其中 v 为每个原子的体积, $v = \frac{4}{3} \pi R^3$; V 为晶胞体积。应当指出,对于密排六方结构,只有当 $c/a = 1.633$ 时,配位数才为 12。如 $c/a \neq 1.633$,配位数应记为 6+6,因为在 c 轴方向的原子距晶胞底面上原子的距离与在底面上的原子之间的间距并不相等。第一个“6”表示

最近邻原子,第二个“6”表示次近邻原子。此时 $K \approx 0.74$ 。

五、典型金属晶体中原子间的间隙

从对晶体中致密度的分析以及从图 1-14 至 1-16 中都可以看出,金属晶体中存在着很多间隙。这种间隙对金属的性能、形成合金后的晶体结构、固态下原子在金属中的扩散等等都有重要影响。

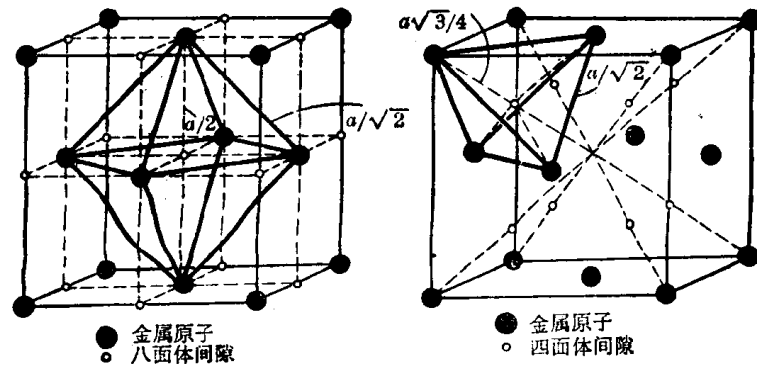


图 1-20 面心立方结构中的间隙

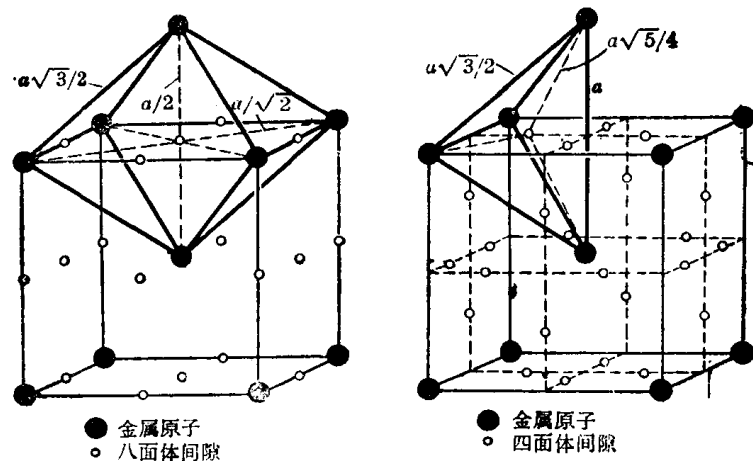


图 1-21 体心立方结构中的间隙

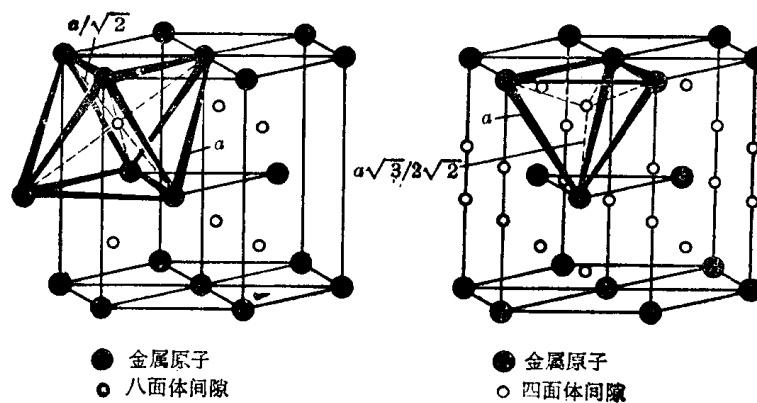


图 1-22 密排六方结构中的间隙

图 1-20 至 1-22 表明三种典型金属晶体结构的间隙。其中六个原子之间的间隙称为八面体间隙，四个原子之间的间隙称为四面体间隙。图中实心球代表金属原子，令其半径为 r_A ；空心小球代表间隙，令其半径为 r_B 。 r_B 实质上是表示能放入间隙内的小球的最大半径(图 1-23)。

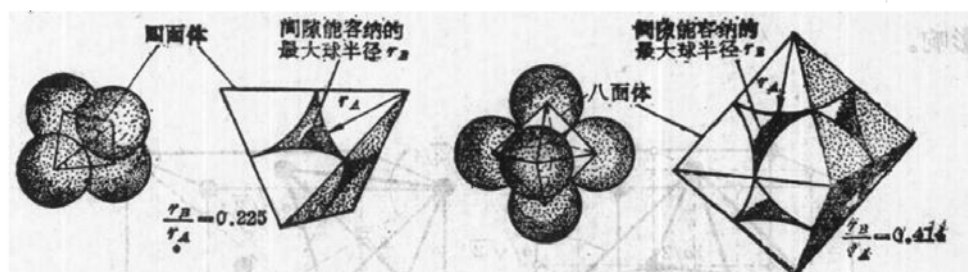


图 1-23 面心立方晶体中间隙的刚球模型

利用立体几何可以求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的 r_B/r_A 数值，计算结果如表 1-3 所示。

表 1-3 三种典型晶体中的间隙

晶体点阵	间隙类型	r_B/r_A
A1	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414
A2	四面体间隙	0.29
	八面体间隙	0.15
A3	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414

应当指出，密排六方晶体中 r_B/r_A 是在以金属原子为等径刚球，即 $c/a=1.633$ 的条件下计算出来的。

六、多型性

有些固态金属在不同的温度和压力下具有不同的晶体结构。例如在一个大气压下，铅在温度低于 872°C 时为密排六方晶体，而在 $872\sim 1865^{\circ}\text{C}$ 之间则为体心立方晶体。这种性质叫做多型性。具有多型性的金属在温度或压力变化时，由一种晶体结构变为另一种晶体结构，叫做多型性转变或同素异晶转变。转变的产物叫做同素异晶体，并常用希腊字母 α 、 β 等表示它们。当晶体结构发生变化时，金属的许多性能将发生突变。多型性转变对于金属能否通过热处理来改变它的性能具有重要意义。具有多型性的其它金属还有 Fe、Mn、Ti、Co、Sn、U、Pu 等，其中 Pu 的同素异晶体有五种之多。

七、亚金属与镧系金属的晶体结构

亚金属指周期表上 IVA 族的硅、锗、锡，VA 族的砷、锑、铋，和 VIA 族的硒、碲。它们都具有共价键，其晶体结构的配位数等于 $8-N$ ， N 为该元素在周期表上所居的族数。

硅、锗、 α 锡(灰锡)和它们的同族元素碳一样,都具有金刚石结构($A4$),如图 1-24(a)所示。这种结构可以看成是在面心立方的基础上,在它的四个四面体间隙处再各加上一个原子。单位晶胞有八个原子。每个原子有四个最近邻的原子,它们分处于正四面体的四个顶点,故配位数为 4。IVA 族中的 β 锡(白锡)的晶体结构较接近于典型金属而为体心正方。

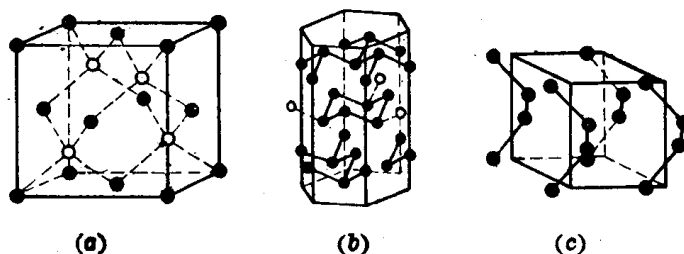


图 1-24

(a) 金刚石型结构; (b) 砷、铋、锑的晶体结构; (c) 硒、碲的晶体结构

砷、锑、铋的 N 为 5, 因此在它们的晶体中, 每个原子都有三个近邻原子, 它们之间都是共价结合。这样的两层原子层堆垛起来就是这些元素的 $A7$ 菱方结构(图 1-24(b), 画在六方晶系的坐标上)。原子层之间是范德瓦耳斯结合与金属结合。这样的结合方式使这些元素的性能呈现明显的方向性。

硒与碲属于 $A8$ 三斜点阵。每个原子有两个近邻原子, 并以共价键结合(图 1-24(c))。链间也是靠范德瓦耳斯结合与金属结合维系在一起。

镧系稀土元素共 15 个, 它们都具有典型的金属结构, 不过前六个, 即镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(Pm)、钐(Sm)的密排面是面心立方与密排六方的混合堆垛。例如镧、铈、镨、钕都是 $ABACABAC$, 而钐是 $ABABCBAC$ 。后面的重稀土元素除铕(Eu)是体心立方, 镱(Yb)是面心立方以外, 其余都是密排六方。此外, 稀土元素中除铈、镨、钕(Er)、铥(Tm)、镱(Lu)以外, 都具有多型性转变。我国具有极为丰富的稀土元素资源。

八、关于原子半径的概念

前面曾把晶体中的原子看作刚球, 由此可以根据点阵常数求得原子半径。这在实际工作中已被广泛应用, 但这却是一种近似的假设。

原子半径是原子核到最外层电子的平均距离, 它集中地反映了原子核对核外电子的吸引力和核外电子间相互排斥的平衡结果。实际上核外电子并无固定的运动轨道, 而且在晶体中根据结合方式不同, 原子的形状和大小都会发生改变, 因此原子半径是无法精确给出的。

考察一些元素的多型性, 可以发现同一元素的配位数不同时, 用刚球模型求得的原子半径也不相同。原子半径随配位数的降低而减小。配位数由 12 降低到 8、6、4 时, 原子半径相应减小 3%、4%、12%。为了便于比较, 应当把不同元素的原子半径都化为配位数为 12 时的数值。这一做法在简单晶体结构中应用时比较满意, 但在结构比较复杂的 A 族元素中则颇不理想。近年来有人建议用每个原子占有的晶胞体积 Ω , 以 $\Omega = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ 来求得原子半径 r_0 。这样, 即使在配位数不同时, 求得的原子半径也很接近, 而且复杂结构的原子半径也很

容易测得。采用这一方法时,晶胞内的间隙也被算在原子体积之内。

九、单晶体的各向异性与多晶体的伪各向同性

一个晶粒构成的晶体叫做单晶体,由许多晶粒构成的晶体叫做多晶体。单晶体被敲碎时常沿一定晶面发生解理断裂,受化学试剂浸蚀后,周围表面都是密排晶面,沿单晶体的不同方向施加应力时,它将表现出不同的力学性能,沿不同方向测量其各种物理性能时也将得到不同的数据。单晶体所具有的这种各向异性的特点,是由于在不同晶向上原子间距不同所造成的。

然而在一般情况下,我们经常使用的金属材料却表现不出各向异性的特征,这是因为常用金属材料都是多晶体。多晶体中的每个晶粒相当于一个单晶体,虽然它们都具有各向异性的特征,但它们的晶胞的基矢在空间的指向不同,即它们的位向不同,因而不不管在哪个方向对多晶体进行宏观性能测量,得出的结果将大致相同。

实际使用的一般金属材料不但没有明显的各向异性特征,而且局部区域的原子排列常偏离理想状态。实际晶体中这种偏离理想结构的区域叫做晶体缺陷。

按照晶体缺陷的几何特征,可将它们分为三类:

(1) 点缺陷 其特征是在三维空间的各个方向上尺寸都很小,尺寸范围约为一个或几个原子间距,亦称零维缺陷。空位、间隙原子等都属于点缺陷。

(2) 线缺陷 其特征是在两个方向上尺寸很小,一个方向上尺寸较大,亦称一维缺陷。线缺陷也就是各种类型的位错。

(3) 面缺陷 其特征是在一个方向上尺寸很小,另外两个方向上尺寸较大,亦称二维缺陷。晶体表面、晶界、孪晶界、相界和层错等都属于面缺陷。

第三节 点 缺 陷

一、空位和间隙原子的形成

前面已经指出,晶体中的原子并非固定不动,而是以各自的平衡位置为中心不停地作热振动。随着温度的升高,热振动的振幅和频率都将加大。由于晶体中的原子间存在着相互作用力,各个原子的振动并不是孤立的,它们将彼此相互影响,相互制约,这样就使其热振动的能量存在着起伏。这就是说,原子热振动能量作为温度的函数只是一个平均值。各个原子的热振动能量并不相同,而且每个原子的热振动能量在不同的瞬间也是不同的。当某些原子振动的能量高到足以克服周围原子的束缚时,它们便有可能脱离原来的平衡位置,迁移到一个新的位置上。与此同时,在原来的平衡位置上留下空位。显然,温度越高,原子脱离平衡位置的几率也越大。离位原子的去处大致有三:一是迁移到晶体表面或晶界,而使晶体内部留下空位,这种空位称为肖脱基(Schottky)空位,如图 1-25(a)所示。二是挤入晶体的间隙位置,在晶体中同时形成数目相等的空位和间隙原子,这样形成的空位称为弗伦克尔(Френкель)空位,如图 1-25(b)所示。在一定温度下,空位与间隙原子的产生和复合过程相平衡。三是跳到其他空位中,造成空位迁移,但不增加空位的数目。

在一定条件下,晶体表面上的原子也可能跳到晶体内部的间隙位置,成为间隙原子,如图 1-25(c)所示。

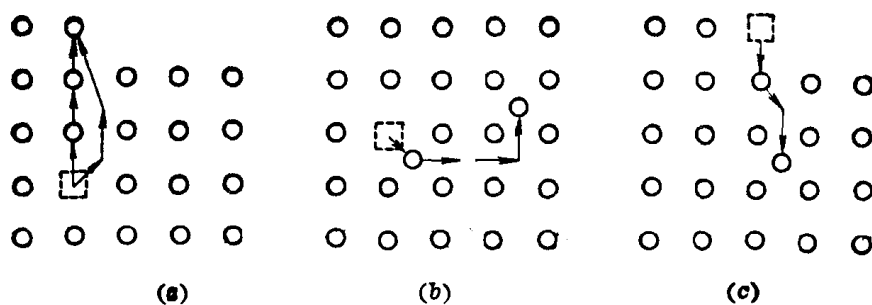


图 1-25 晶体中的点缺陷

(a) 肖脱基空位; (b) 弗伦克尔空位; (c) 间隙原子

空位产生后,其周围原子相互间的作用力失去平衡,因而它们会朝空位方向作一定程度的弛豫,并使空位周围出现一个波及一定范围的弹性畸变区。处于间隙位置的间隙原子,同样会使其周围产生弹性畸变,而且畸变的程度要比空位引起的畸变大得多。

空位和间隙原子的形成与温度密切相关,随着温度的升高,空位或间隙原子的数目也增多。因此,点缺陷又称为热缺陷。但是,晶体中的点缺陷并非都是通过原子的热振动产生的,冷变形加工、高能粒子(例如 α 粒子、高速电子、中子)轰击(辐照)以及氧化等也可以造成点缺陷。

二、点缺陷的平衡浓度

晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变,使晶体的内能升高,增大了晶体的热力学不稳定性;另一方面,由于增大了原子排列的混乱程度,并改变了其周围原子的振动频率,又使晶体的熵值增大。熵值越大,晶体便越稳定。由于存在着这两个互为矛盾的因素,晶体中的点缺陷在一定温度下有一定的平衡数目。这个平衡数目可借热力学理论求得。

下面以肖脱基空位为例,计算点缺陷的平衡浓度。

根据热力学原理,在恒温下,系统的自由能 F 为:

$$F = U - TS \quad (1-12)$$

式中 U 为内能, S 为总熵值, T 为绝对温度。

设一完整晶体中总共有 N 个同类原子排列在 N 个阵点上。若将其中 n 个原子从晶体内部移至晶体表面,则可形成 n 个肖脱基空位。假定空位的形成能(即将晶体内部的一个原子移至晶体表面所需作的功)为 E_v ,则晶体中含有 n 个空位时其内能将增加 $\Delta U = nE_v$ 。另一方面,空位形成后,由于晶体比原来单由 N 个原子组成时增加了 n 个空位,因此晶体的组态熵(混合熵) S_v 增大。

根据统计热力学,组态熵可表达为

$$S_v = k \ln \Omega \quad (1-13)$$

式中 k 为玻兹曼常数,等于 $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$, Ω 为相应的微观状态数目,即晶体中引入 n 个空位后,这些空位可能排列方式的数目。

n 个空位形成后,整个晶体将包含 $N+n$ 个结点。 N 个原子和 n 个空位在 $N+n$ 个结点上的排列方式的数目为 $(N+n)!$ 。但由于 N 个同类原子并无可供辨别的标记, n 个空位也同样无法区别,因此

$$\Omega = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

代入式(1-13)

$$S_v = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (1-14)$$

当 N 和 n 值都非常大时, 可用斯特令(Stirling)近似公式

$$\ln x! \approx x \ln x - x$$

将式(1-14)改写为

$$S_v = k[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] \quad (1-15)$$

由于空位的形成还会影响其周围原子的振动频率, 导致一项振动熵增值, 故形成 n 个空位引起晶体自由能的改变为

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta U - T\Delta S = nE_v - TS_v - nTS_v \\ &= nE_v - kT[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] - nTS_v \end{aligned}$$

在平衡态, 自由能应为最小, 即

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_T &= E_v - kT \frac{\partial}{\partial n} [(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n] - TS_v \\ &= E_v - kT \ln \frac{N+n}{n} - TS_v = 0 \end{aligned}$$

所以

$$\ln \frac{N+n}{n} = \frac{E_v - TS_v}{kT}$$

当 $n \ll N$ 时

$$\ln \frac{N}{n} \approx \frac{E_v - TS_v}{kT}$$

故空位的平衡浓度

$$c = \frac{n}{N} = \exp[-(E_v - TS_v)/kT] = A \exp(-E_v/kT) \quad (1-16)$$

式中 $A = \exp(S_v/k)$, 是由振动熵决定的系数, 一般估计约在 1~10 之间。如果将式(1-16)中指数的分子和分母各乘以阿佛伽德罗常数 $N_0 (= 6.023 \times 10^{23})$, 于是式(1-16)可改写为

$$c = A \exp(-N_0 E_v / k N_0 T) = A \exp(-Q_f / RT) \quad (1-17)$$

式中 $Q_f = N_0 E_v$, 为形成空位的激活能, 即形成一摩尔空位所需作的功, 单位为 J/mol; $R = k N_0$, 为气体常数, 其值为 8.31 J/mol·K。

按照类似的计算, 也可求得间隙原子的平衡浓度。设 N' 为晶体中的间隙位置总数, n' 为间隙原子数。若间隙原子的形成能为 E'_v , 形成间隙原子所引起的振动熵为 S'_v , 则当 $n' \ll N'$ 时, 可求得间隙原子的平衡浓度为

$$C' = \frac{n'}{N'} = \exp(S'_v/k) \exp(-E'_v/kT) = A' \exp(-E'_v/kT) \quad (1-18)$$

由于间隙原子的形成能较大 (为空位形成能的 3~4 倍), 因此, 比较式(1-16)和式(1-18)可以看出, 在同一温度下, 晶体中间隙原子的平衡浓度要比空位的平衡浓度低得多, 相对于空位, 间隙原子通常可以忽略不计 (低温下高能粒子辐照的情况除外)。

三、点缺陷的运动

由以上分析可以看出,在一定的温度下,达到统计平衡的空位和间隙原子的数目是一定的。但这些点缺陷并非固定不动,而是处于不断的运动过程中。例如,空位周围的原子,由于热振动能量的起伏,有可能获得足够的能量而跳入空位,并占据这个平衡位置。这时在这个原子的原来位置上,就形成一个空位。这一过程可以看作是空位向邻近结点位置的迁移。同理,由于热振动,晶体中的间隙原子也可由一个间隙位置迁移到另一个间隙位置。在运动过程中,当间隙原子与一个空位相遇时,它将落入这个空位,而使两者都消失,这一过程称为复合。

晶体中的原子(或离子)由于空位和间隙原子不断地产生与复合而不停地由一处向另一处作无规则的布朗运动。这就是晶体中原子传输现象的基础。

第四节 位 错

一、电镜下的位错

高压电子束可以穿透厚约 100 nm 的金属薄膜。由于波长比 X 射线还短,高压电子束通过金属晶体时也会发生衍射。将金属薄膜放在高压透射电镜下观察,可以看到图 1-26 那样的图像。给定电子束通过给定金属晶体时,衍射结果决定于原子排列情况。图中的黑色线条表明,晶体中有些线性微区原子排列与其余部分不同,也就是说,这里发生了点阵畸变。这些点阵发生畸变的线性微区就是晶体中的线缺陷,也就是位错。



图 1-26 电镜下的位错
(18-8 不锈钢 10000×)

二、位错模型

(一) 刃型位错

位错附近原子排列情况究竟如何,尚无直接观察到的图像,我们不必对此详细追究,但可以用前人提出的几种位错模型,作为认识位错的基础。

设有一简单立方晶体(图 1-27(a)),其上半部分相对于下半部沿着 $ABCD$ 面滑移了一个原子间距 d 。结果在滑移面的上半部出现了多余的半原子面 $EFGH$,这个半原子面中断于 $ABCD$ 面上的 EF 处,它好象一把刀插入晶体中,使 $ABCD$ 面上下两部分晶体之间产生了原子错排,其刃口即多余半原子面与滑移面的交线 EF 就叫做刃型位错线。由图 1-27(a)还可以看出,位错线实际上是晶体中已滑移区 ($ABEF$ 部分)与未滑移区 ($EFCD$ 部分)在滑移面上的边界线。已滑移部分的滑移方向和滑移量可用滑移矢量 d 表示,刃型位错线垂直于滑移矢量。

值得指出的是,多余半原子面的周界不一定是一条直线。因此,刃型位错线也不一定是直线。图 1-28 给出了各种形状的刃型位错线,图中 $EFGH$ 为半原子面。通常,把多余半

原子面位于滑移面上部的刃型位错叫做正刃型位错,反之为负刃型位错。正、负刃型位错分别用符号“ \perp ”和“ \dashv ”表示。显然,正、负刃型位错的划分只是相对的。

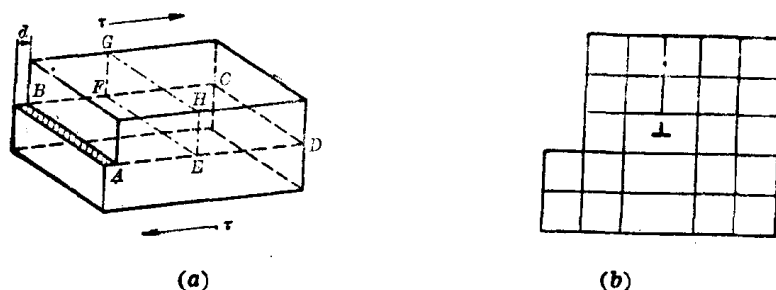


图 1-27 刃型位错

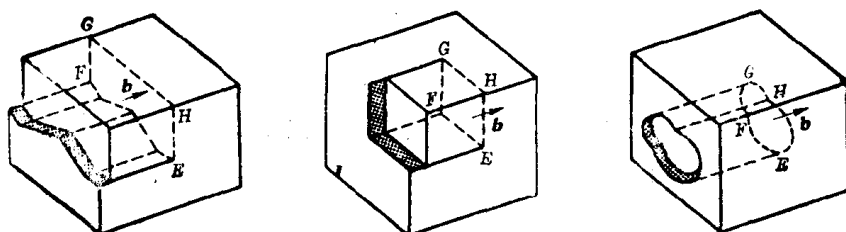


图 1-28 几种形状的刃型位错线

刃型位错周围的点阵畸变相对于多余半原子面是左右对称的。含有多余半原子面的那部分晶体受压,原子间距减小;而另一部分晶体则受张,原子间距增大。点阵畸变的程度随远离位错线而逐渐减小至零。严重点阵畸变的范围约为几个原子间距。如将点阵畸变区都看作是位错区,则位错区为一管道,而不是一条几何线。

(二) 螺型位错

螺型位错是另一种基本类型的位错,它的结构特点可用图 1-29 来说明。仍以简单立方晶体为例。设晶体受到切应力 τ 的作用,其右侧上下两部分原子沿滑移面 $ABCD$ 发生了滑移如图 1-29(a) 所示。这时已滑移区和未滑移区的边界线(位错线) bb' 不是垂直而是平行于滑移矢量。图 1-29(b) 给出了 bb' 附近原子排列的情况。图中以圆点“ \cdot ”表示滑移面 $ABCD$ 下方的原子;用圆圈“ \circ ”表示滑移面上方的原子。可以看出,在晶体内大部分原子仍保持正常的排列规律,其中 aa' 右方的晶体,上、下层原子相对错动了一个原子间距,但在 bb' 和 aa' 之间出现了一个约有几个原子宽、上下层原子位置不相吻合的过渡区。在这个过渡区中,原子的正常排列遭到破坏。如果以位错线 bb' 为轴线,从 a 开始,按顺时针方向依次连接此过渡区内的各原子,则其走向与一个右旋螺纹的前进方向一样(图 1-29(c))。这就是说,位错线附近的原子是按螺旋形排列的,所以把这种位错叫做螺型位错。

按照原子排成的螺旋的旋转方向,螺型位错可分为左旋螺型位错和右旋螺型位错两种。图 1-29 所示为右旋螺型位错。

螺型位错和刃型位错不同,它没有多余的半原子面。更重要的是它的滑移矢量与位错线平行。

螺型位错线的周围也存在着点阵畸变,实际上它也是一条管道。

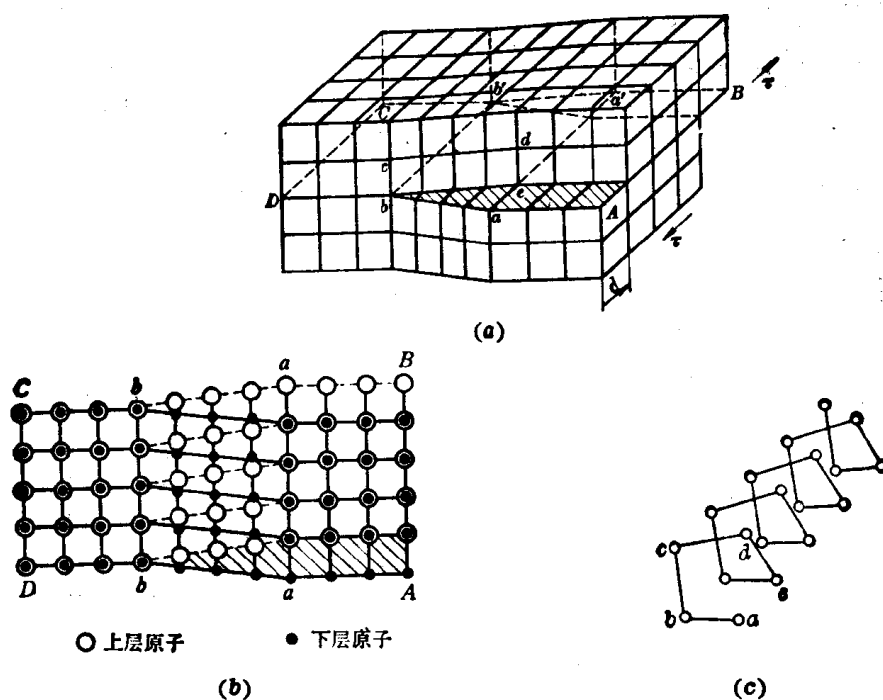


图 1-29 螺型位错

除了上述两种基本类型的位错外,还有一种形式更为普遍的位错,其滑移矢量既不平行也不垂直于位错线,而与位错线交成任意角度。这种位错称为混合位错。图 1-30(a) 给出了形成混合位错时晶体局部滑移的情况。可以看出,混合位错线 AC 是一条曲线。在 A 处,位错线与滑移矢量平行,因此是螺型位错;而在 C 处,位错线与滑移矢量垂直,因此是刃型位错。 A 与 C 之间,位错线既不垂直也不平行于滑移矢量,每一小段位错线都可分解为刃型和螺型两个分量。混合位错附近的原子组态如图 1-30(b) 所示。

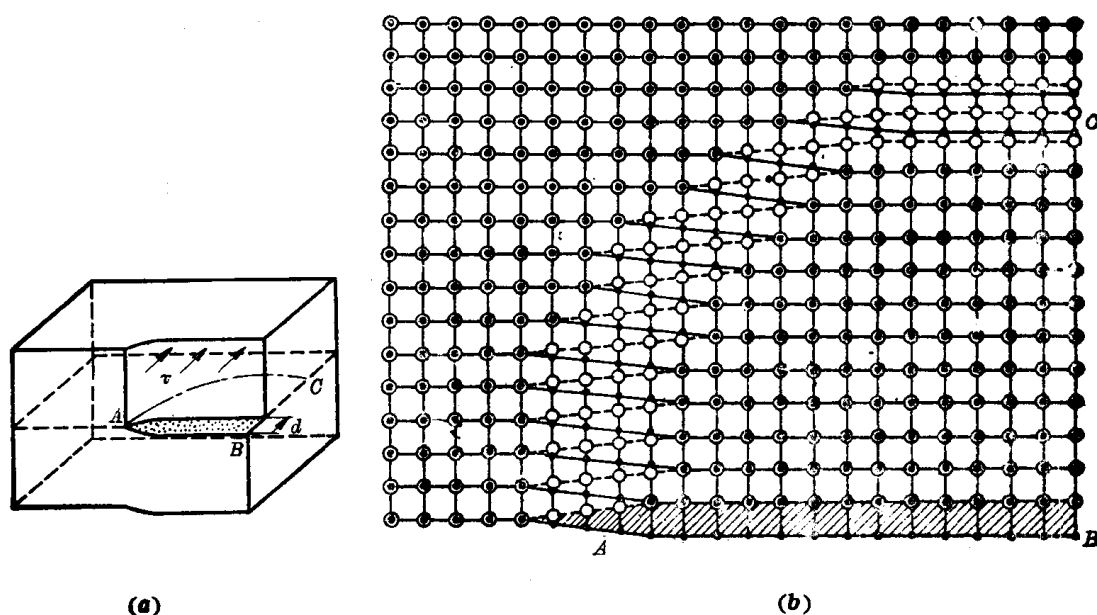


图 1-30 混合位错

(a) 晶体的局部滑移形成混合位错; (b) 混合位错附近原子组态的俯视图

由于位错线是已滑移区和未滑移区的边界线,因此,位错具有一个很重要的性质,即一根位错线不能终止于晶体内部,而只能露头于晶体表面(包括晶界)。若它终止于晶体内部,则必与其他位错线相连接,或自行在晶体内部形成封闭线。形成封闭线的位错称为位错环,如图 1-31(a)所示。图中的阴影区是滑移面上一个封闭的已滑移区。显然,位错环各处的位错类型也可按各处位错线的方向与滑移矢量的关系加以分析。图 1-31(b) 为位错环的俯视图。为简化讨论,图中将位错环画成圆环状。可以看出,在图示情况下,此位错环只有 A 、 B 两处是刃型位错,且是异号的; C 、 D 两处是螺型位错,也是异号的;其它各处都是混合位错。

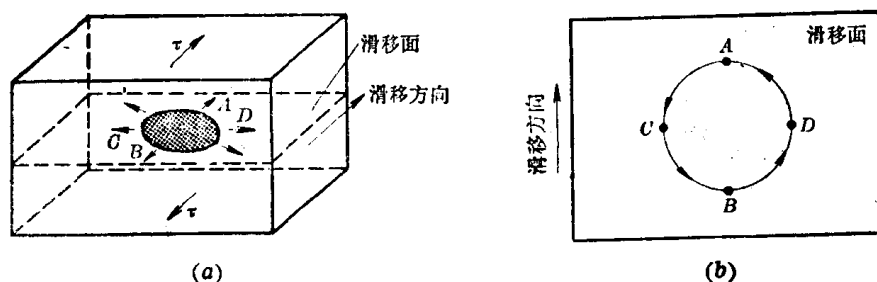


图 1-31 晶体中的位错环

(a) 晶体的局部滑移形成位错环; (b) 位错环各部分的类型

三、柏氏矢量

1939 年,柏格斯(J. M. Burgers)提出采用一个规定的矢量来描述位错,可以更确切地揭示位错的本质并描述位错的各种行为。这个矢量就是柏氏矢量。

(一) 柏氏矢量的确定

图 1-32(a)为含有一个刃型位错的实际晶体;图 1-32(b)则为作为参考的不含位错的完整晶体。

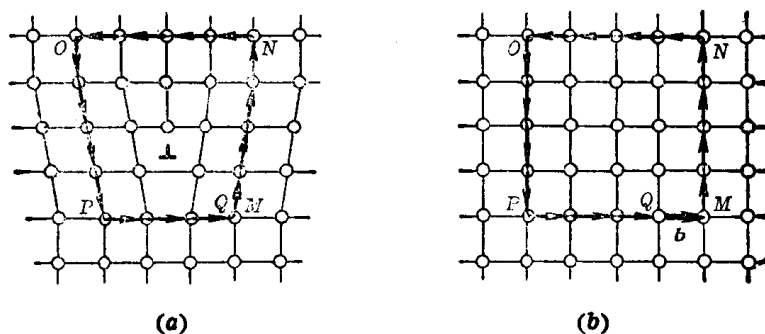


图 1-32 刃型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路; (b) 完整晶体的相应回路

(1) 在实际晶体中,从任一原子出发,围绕位错(避开位错线)以一定的步数作闭合回路(称为柏氏回路),如图 1-32(a)所示;

(2) 在完整晶体中按同样的方向和步数作相同的回路,如图 1-32(b)所示,该回路并不封闭;

(3) 由完整晶体中回路的终点向始点引一矢量 b ,使该回路闭合(图 1-32(b)),这个矢量就是实际晶体中位错的柏氏矢量。

对于刃型位错, 柏氏矢量与位错线相垂直, 这是刃型位错的一个重要特征。在确定柏氏矢量时, 位错线的正向和柏氏回路的方向是人为规定的。为统一起见, 规定出纸面的方向为位错线的正方向, 且以右手螺旋法则来确定回路的方向, 即以右手拇指指向位错线的正向, 其余四指即为柏氏回路的方向。刃型位错的正、负, 可借右手法则来确定, 即用右手的拇指、食指和中指构成直角坐标, 以食指指向位错线的方向, 中指指向柏氏矢量的方向, 则拇指代表多余半原子面。规定: 拇指向上者为正刃型位错; 反之为负刃型位错。图 1-32(a) 所示者为正刃型位错。

螺型位错的柏氏矢量也可按相同的方法加以确定, 如图 1-33 所示。由于螺型位错有右旋和左旋之分, 而柏氏矢量 b 也可能与螺型位错线的正向相同或相反。根据上述规定, 柏氏矢量与位错线正向一致者为右旋螺型位错; 反之为左旋螺型位错。图 1-33(a) 所示者为右旋螺型位错。

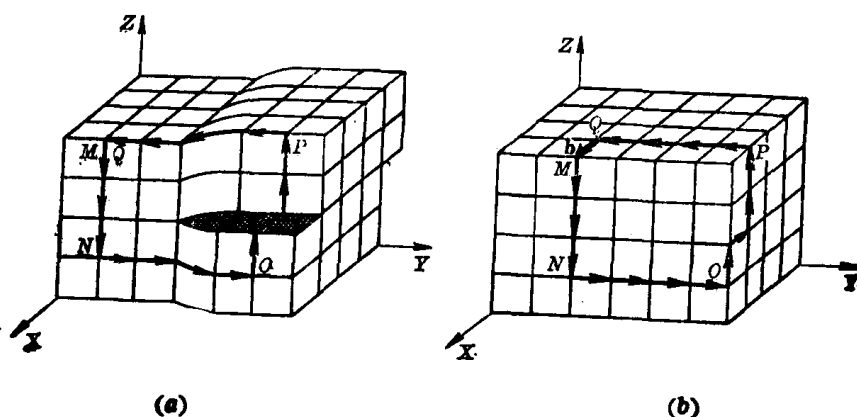


图 1-33 螺型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路; (b) 完整晶体的相应回路

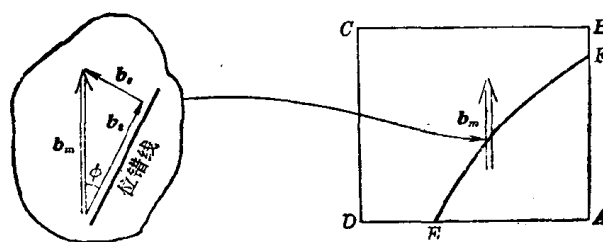


图 1-34 混合位错的柏氏矢量

混合位错的柏氏矢量既不垂直也不平行于位错线, 而与位错线相交成 φ 角

$$\left(0 < \varphi < \frac{\pi}{2}\right),$$

可将其分解为垂直和平行于位错线的两个分量, 如图 1-34 所示。图中垂直分量 $b_s = b \sin \varphi$ (刃型位错), 平行分量 $b_n = b \cos \varphi$ (螺型位错)。

(二) 柏氏矢量的物理意义

位错周围的所有原子, 都不同程度地偏离其平衡位置。离位错中心越远的原子, 偏离量越小。通过柏氏回路将这些畸变叠加起来, 畸变总量的大小和方向便可由柏氏矢量表示出来。显然, 柏氏矢量越大, 位错周围的点阵畸变也越严重。因此, 柏氏矢量是一个反映由位

错引起的点阵畸变大小的物理量。该矢量的模 $|b|$ 表示畸变的程度,称为位错的强度。

(三) 柏氏矢量的守恒性

在确定柏氏矢量时,只规定了柏氏回路必须在好区内选取,而对其形状、大小和位置并未作任何限制。这就意味着:如果事先规定了位错线的正向,并按右螺旋法则确定回路方向,只要不和位错线相遇,不论回路怎样扩大、缩小或任意移动,由此定出的柏氏矢量是唯一的。这就是柏氏矢量的守恒性,也是柏氏矢量最重要的性质。从这一点推论,可以得出如下重要概念:

(1) 若一个柏氏矢量为 b 的位错一端分枝形成柏氏矢量分别为 $b_1 \cdots b_n$ 的 n 个位错,则其中各个位错柏氏矢量的和恒等于原位错的柏氏矢量,即

$$b = \sum_{i=1}^n b_i。$$

图 1-35 所示位错线 1 分叉为 2、3 两条位错线,则 2、3 两条位错线的柏氏矢量和 $b_2 + b_3$ 应等于位错线 1 的柏氏矢量 b_1 。这是因为当位错线 1 的柏氏回路 B_1 前进并扩大时,可与位错线 2、3 的柏氏回路 B_{2+3} 相重合,而柏氏回路 B_{2+3} 的柏氏矢量为 $b_2 + b_3$,所以 $b_1 = b_2 + b_3$ 。显然,若有数条位错线相交于一点(称为位错结点),则指向结点的各位错线的柏氏矢量之和,应等于离开结点的各位错线的柏氏矢量之和。

(2) 一条位错线具有唯一的柏氏矢量。这就是说,尽管一条位错线各处的形状和位错类型不同,但其各部分的柏氏矢量都相同;而且当位错在晶体中运动时,其柏氏矢量也不变。现以一个位错环为例,用反证法来说明。

如图 1-36 所示,位错环 $EFGH$ 里面为已滑移区,外面为未滑移区。假定此位错环有两个不同的柏氏矢量,即 EFG 部分为 b_1 ,而 GHE 部分为 b_2 。由于 $b_1 \neq b_2$,位错环 $EFGH$ 所包围的区域内左右两边的滑移量便不同。按照位错的基本性质,必然会有一条位错线(如 EG)将左右两边隔开,而且这条位错线的柏氏矢量 $b_3 = \pm(b_1 - b_2)$ 。事实上位错线 EG 并不存在,也就是说 $b_3 = 0$,因此 $b_1 = b_2$,即一条位错线只能有一个柏氏矢量。

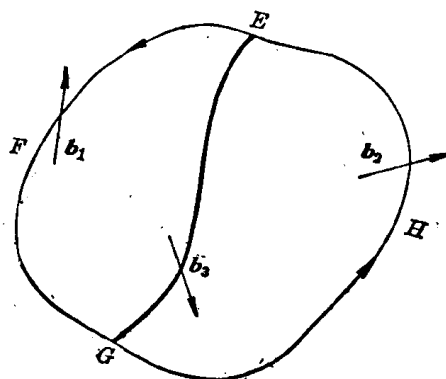


图 1-36 一根位错线只有一个柏氏矢量的证明

如图 1-36 所示,位错环 $EFGH$ 里面为已滑移区,外面为未滑移区。假定此位错环有两个不同的柏氏矢量,即 EFG 部分为 b_1 ,而 GHE 部分为 b_2 。由于 $b_1 \neq b_2$,位错环 $EFGH$ 所包围的区域内左右两边的滑移量便不同。按照位错的基本性质,必然会有一条位错线(如 EG)将左右两边隔开,而且这条位错线的柏氏矢量 $b_3 = \pm(b_1 - b_2)$ 。事实上位错线 EG 并不存在,也就是说 $b_3 = 0$,因此 $b_1 = b_2$,即一条位错线只能有一个柏氏矢量。

(3) 若图 1-35 中所有位错线都指向(或离开)结点,则它们的柏氏矢量之和为零,即

$$\sum b_i = 0。$$

(四) 柏氏矢量的表示方法

柏氏矢量的方向可用晶向指数表示,为了表明柏氏矢量的模,可在括号外写上适宜的數字。立方晶系中位错的柏氏矢量可记为

$$b = \frac{a}{n} [uvw],$$

这个柏氏矢量的模为

$$b = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

例如,体心立方晶体中位错的柏氏矢量一般为

$$\frac{a}{2} \langle 111 \rangle,$$

它的模应为

$$\frac{a}{2} \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a.$$

四、位错密度

晶体中所含位错的多少可用位错密度来表示。位错密度定义为单位体积晶体中所含位错线的总长度,其表达式为

$$\rho_r = \frac{L}{V} \quad (1-19)$$

式中 L 为位错线的总长度, V 是晶体的体积,位错密度的量纲为 $(\text{长度})^{-2}$ 。

若把晶体中的位错线视为一些直线,而且是平行地从晶体的一端延伸到另一端,于是位错密度就可被视为垂直于位错线的单位截面中所穿过的位错线数目,即

$$\rho_s = \frac{n}{S} \quad (1-20)$$

式中, S 为晶体的截面积; n 为穿过 S 面积的位错线的数目。实际上并不是所有的位错线都和观察面相交,故 $\rho_r > \rho_s$ 。

一般经充分退火的多晶体金属中,位错密度为 $10^{10} \sim 10^{12} \text{m}^{-2}$; 经精心制备和处理的超纯金属单晶体,位错密度可低至 10^7m^{-2} 以下; 而经剧烈冷变形的金属,位错密度可高达 $10^{15} \sim 10^{16} \text{m}^{-2}$ 。

第五节 界 面

只要金属晶体中两个相邻部分的取向、结构或点阵常数不同,在它们的接触处就将形成界面。界面是金属材料组织的重要组成部分。它们对金属材料的各种力学、物理、化学性能具有重要影响。

一、界面类型与结构

(一) 晶界、亚晶界、孪晶界与相界

在纯金属中,位向不同的相邻晶粒之间的界面叫做晶粒边界或晶界。这些晶粒并非都是理想的单晶体,除含有空位、位错之外,每个晶粒又可分为若干个更小的亚晶粒。晶粒的平均直径通常在 $0.015 \sim 0.24 \text{mm}$ 范围内,而亚晶粒的平均直径则通常为 0.001mm 的数量级。相邻亚晶粒间的界面叫亚晶界。

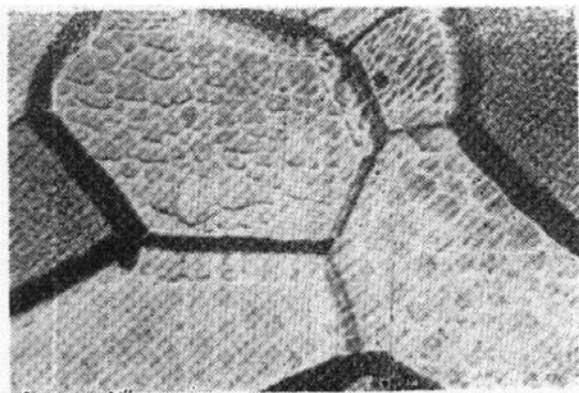


图 1-37 金-镍合金中的晶界(黑色)与亚晶界(白色) 200×

图 1-37 示出金-镍合金中的晶界与亚晶界。

合金的组织往往由两个或更多的相组成。不同的相通常具有不同的晶体结构和化学成分。在某些情况下,两个相的晶体结构可能相同,但它们的点阵常数有较大差别。两个相之间的界面叫相界或相界面。单相合金只有晶界而无相界。

无论是因位向不同形成的晶界和亚晶界,或是因结构不同形成的相界,界面上的原子排列与晶内不同。界面的结构多年来一直是金属学家感兴趣的问题。

在特定情况下,一个晶粒内可能存在几个特殊小块,它们虽然位向不同,但位向差符合某些规律,因而相邻小块中的原子相对一定晶面呈镜面对称排列(图 1-38(a)、1-39(a))。相邻两小块构成一对孪晶,其界面叫做孪晶界。与对称晶面一致的平直孪晶界称为对称孪晶界,反之则称为非对称孪晶界。

(二) 共格界、半共格界与非共格界

当界面上的原子所占位置恰好是相邻两晶粒点阵的共有位置时,两个晶粒的原子在界面上便可以一对一地相互匹配。这种界面叫做共格界面。对称孪晶界是典型的共格界面(图 1-38(a))。如果相邻晶粒是结构不同的两个相,则具有这种特征的相界面就叫共格相界面。

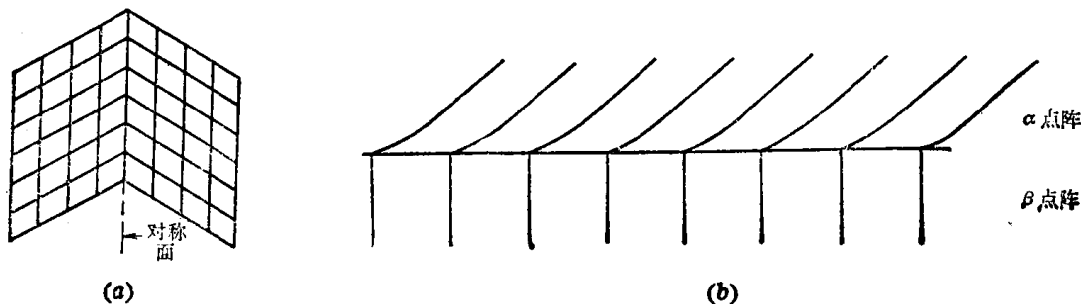


图 1-38 共格界面示意图

(a) 对称孪晶界; (b) 共格相界附近的应变

在共格相界面的情况下,两相在点阵结构和原子间距上总有一定差别,因此界面附近的点阵必然要产生畸变,以便适应这种一对一的匹配(图 1-38(b))。

在非共格界面上则不存在这种点阵匹配的规律性。

当界面两侧两相的点阵结构相近,但原子间距差别较大时,可形成半共格界面(图 1-39(b))。此时界面上的共格性是靠刃型位错补偿原子间距上过大的差别来维持的。半共格界面可以看作是由共格区 A 与非共格区 B 所组成(图 1-40)。非对称孪晶界为半共格界面(图

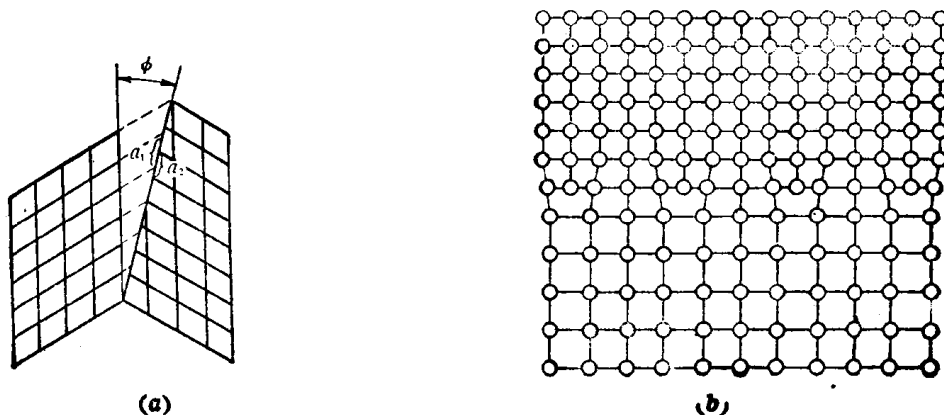


图 1-39 半共格界面



图 1-40 半共格界面中的共格区 A 和非共格区 B

1-39(a)), 图中 ϕ 为非对称孪晶界与对称平面的夹角。

半共格界面上的位错间距取决于晶面的错配度, 错配度 δ 的定义是

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \quad (1-21)$$

式中 a_α 与 a_β 分别表示界面两侧的 α 晶粒与 β 晶粒的点阵常数, 而 $a_\alpha > a_\beta$ 。由此可以求得位错间距 D 。

$$D = a_\beta / \delta \quad (1-22)$$

当 D 变得很小, 即 δ 很大时, α 和 β 两个晶粒在界面上完全失配, 界面成为非共格界面; 若 D 变得很大, 即 δ 很小, α 和 β 两个晶粒在界面上将趋向共格。

(三) 小角晶界与大角晶界

如果两个晶粒的位向差在 10° 以下, 它们之间的界面叫做小角晶界。亚晶界通常都属于小角晶界。小角晶界可分为倾侧晶界和扭转晶界。

1. 对称倾侧晶界

图 1-41(a) 表示 Z 轴相互平行的两个立方晶体的晶粒。它们相互倾侧, 界面接近 (100) 面。这种界面可用一系列平行的刃型位错模型予以描述。如图 1-41 所示。两个晶粒间的倾侧角 θ 、位错间距 D 与位错的柏氏矢量的模之间的关系为

$$D = \frac{b}{2 \sin(\theta/2)} \quad (1-23)$$

当 θ 很小时, $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$, 此时

$$D = \frac{b}{\theta} \quad (1-24)$$

取 $b = 0.25 \text{ nm}$, 则 $\theta = 1^\circ = 0.0175 \text{ rad}$ 时,

$$D = \frac{0.25}{0.0175} = 14.3 \text{ nm}$$

$\theta = 10^\circ = 0.175 \text{ rad}$ 时,

$$D = \frac{0.25}{0.175} = 1.4 \text{ nm}$$

这就是说, 如 $\theta = 10^\circ$, 在对称小角倾侧界面上每隔 5~6 个原子间距就得有一个位错, 这样的位错密度显然过大 (约为 $4 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$), 因此如 $\theta > 10^\circ$, 这个模型将不适用。

2. 扭转晶界

如将晶体的两部分切开并绕垂直于切开面的轴旋转 θ 角, 再把它们粘合起来, 就可得到如图 1-42 所示的扭转晶界。扭转晶界两侧的原子位置互不吻合, 但这种不吻合可以集中于部分原子, 而其余部分仍然吻合。不吻合的部分就是螺旋位错。整个扭转晶界由两组交叉的螺旋位错构成的网络组成, 其结构如图 1-43 所示。

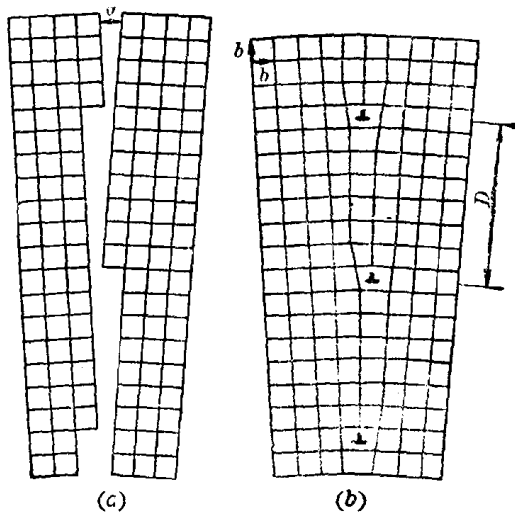


图 1-41 对称倾侧晶界的位错模型

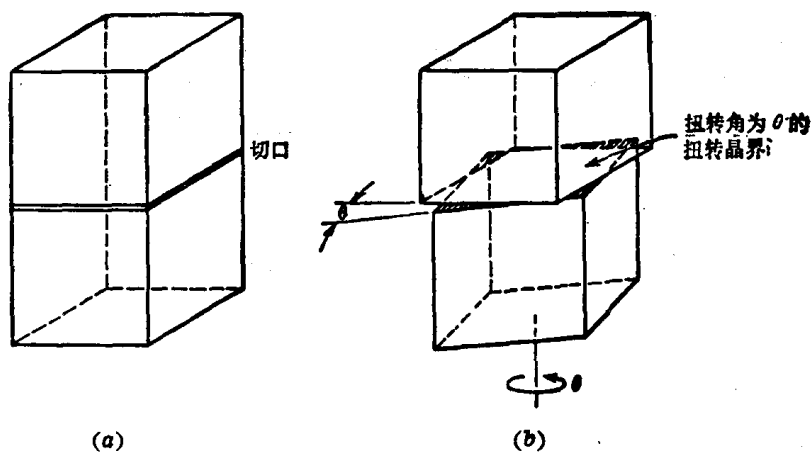


图 1-42 小角扭转晶界

对称倾侧晶界和扭转晶界是小角晶界的两种特殊情况，一般小角晶界情况要比它们复杂，但都存在位错网络。图 1-44 给出在铁中观察到的由位错网络构成的亚晶界。

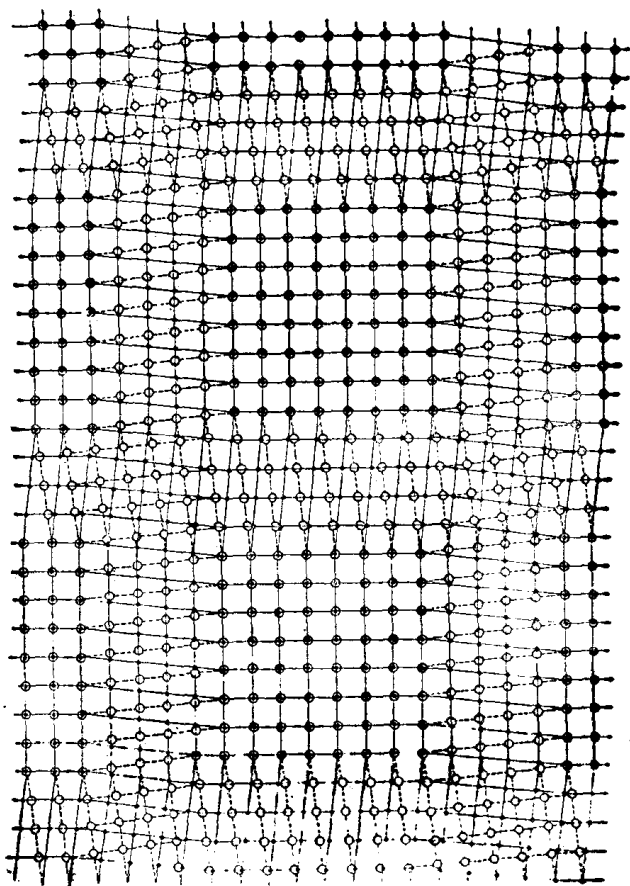


图 1-43 小角扭转晶界的位错模型

3. 大角晶界

当相邻晶粒间的位向差大于 10° 时，晶粒间的界面叫大角晶界。大角晶界大量存在于金属与合金之中，然而对其结构的了解却远不如小角晶界清楚。

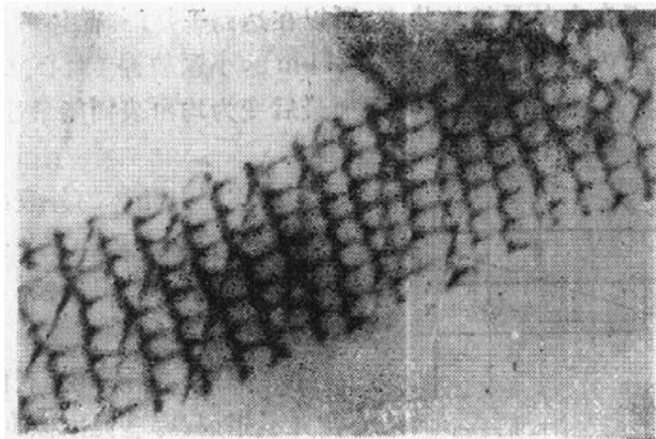


图 1-44 由位错网络构成的亚晶界(铁试样,透射电镜像) 40000×

一般认为大角晶界的结构接近于图 1-45 所示的模型,即相邻晶粒在邻接处的形状不是光滑的曲面,而是由不规则的台阶组成的。晶界上既含有不属于任一晶粒的原子 A ,也含有同时属于两个晶粒的原子 D ;既含有受压缩的地区 B ,也含有受拉伸的区域 C 。这是由于晶界上的原子同时受到位向不同的两个晶粒中原子的作用所致。纯金属中大角晶界的厚度不超过三个原子间距。

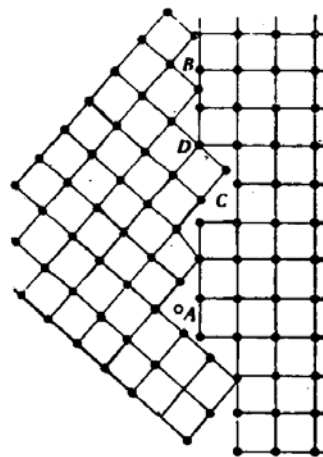


图 1-45 大角晶界模型

(四) 表面

金属晶体最表面大约几个原子层内,其结构、性质与晶体内部均不相同。在垂直于表面的方向上,表层原子排列的周期性遭到破坏,原子周围的电子气密度与晶体内部不同。动能较大的自由电子可以穿透表层而聚集起来形成过剩电子层。金属晶体为了保持中性,会在靠近表面的晶体内部形成一个带正电的区域,其结果是在表面形成偶极矩如图 1-46 所示。这使得晶体表面易于吸附其它物质。例如,即使在 1.3 kPa 的压力下,金属表面在 2 分钟内即可被气体分子所覆盖。

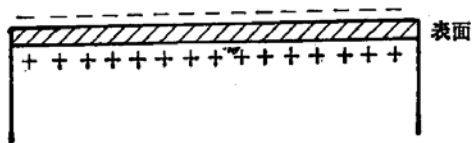


图 1-46 晶体表面的偶极矩

表面原子的周围环境与晶体内部不同。在理想晶体内部取任一原子,其周围的原子排列都是大致对称的,在各个方向上受到的原子间作用力也是对称的。表面原子则不同,在表面以外没有原子和它们相互作用,为了达到平衡,表面原子将偏离平衡位置,使表层内的原子间距彼此不同,叫做原子弛豫。表面原子的间距与晶体内的原子间距也不相同,叫做重构。

金属晶体中原子与原子之间是靠金属键结合在一起的。表面原子的近邻原子数减少,其键数也减少。与此同时,表层原子还偏离位能最低的平衡位置。这些都使晶体的自由焓随表面面积的增长而加大。晶体表面增加单位面积产生的自由焓增量称为表面自由能或表面能。它在数值上与该晶体的表面张力相等,但单位不同。

晶体密排面的原子密度最大,因此当密排面与表面重合时,减少的键数最少,表面能最

低。系统总是力图处于自由焓最低的状态,所以在达到平衡时,晶体的自然状态应当是以密排面组成其外表面。有人将一个尺寸大约为 $1\mu\text{m}$ 的小颗粒镍(面心立方)放在接近熔点的真空高温下长时间(数星期)保温,其外表面最后变为均由表面能最小的密排面 $\{111\}$ 组成。

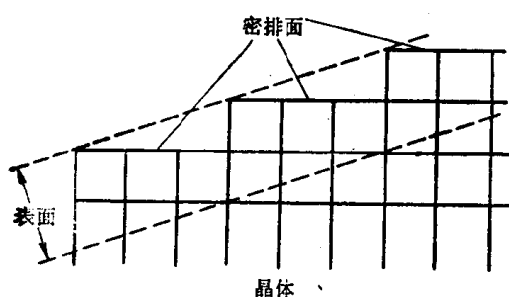


图 1-47 晶体表面的台阶

成。

然而实际上晶体的外表面往往不是一簇平面,而是由许多台阶构成。这样,密排面虽然裸露在表面上,但密排面并不与宏观表面吻合(图 1-47)。

此外,对于合金来说,表面的成分与晶体内部往往并不相同,有些元素倾向于偏聚于表面,有些元素则在表面发生贫化。

综上所述,表面的结构、成分和性质均与晶体内部不同,这些特点在许多表面技术中都是很重要的。

二、界面能

晶体的表面实质上是晶体与其蒸气之间的界面,表面能便是这两相之间的界面能。晶体内部界面上的原子周围环境也与其他原子不同,因而界面的自由焓也高于晶粒内部。单位面积界面的自由焓称为界面能,常用 γ 表示。

对于纯金属及单相合金,大角度晶界界面能最高。小角度晶界界面能较低,而且位向差越小,界面能越低。共格孪晶界界面能最低。对于合金中的相界,非共格相界界面能最高,共格相界界面能最低,半共格相界界面能居中。

三、界面上的张力平衡与晶粒形状

先考虑两个晶粒以任意曲率相接触时的界面(图 1-48)。由于在多晶体金属中 90% 以上的晶界是大角晶界,而大角晶界单位面积的界面能大致为一常数(在 $0.25 \sim 1 \text{ J/m}^2$ 范围内),故两晶粒间的界面能 γA 将取决于界面面积 A 。又因系统总是自发地趋向于能量最低的状态,为了使界面能最小,该界面将变为平面,这就是说两个晶粒间的晶界有平直化的倾向。

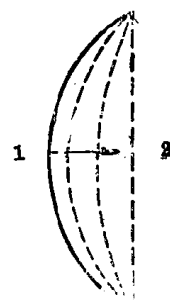


图 1-48 两个晶粒以任意曲率相接触时的界面

当三个晶粒相遇时,它们两两相交于一界面,三个界面相交于一个三叉界棱(图 1-49)。

在达到平衡状态时, O 点处的界面张力应达到力学平衡,即

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \theta_{12}} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \theta_{23}} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \theta_{31}} \quad (1-25)$$

如果已知三个界面张力中的一个,就可以通过测量三个张角求得另两个界面张力。

在纯金属及单相合金中,大角晶界的 $\gamma_{12} = \gamma_{23} = \gamma_{31}$, 于是 $\theta_{12} = \theta_{23} = \theta_{31} = 120^\circ$ 。实际上,从

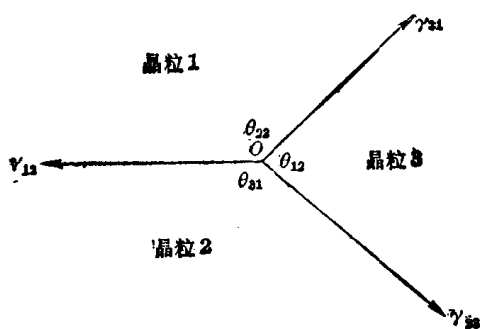


图 1-49 三叉界棱处界面张力的平衡

接近平衡状态的单相合金金相试样中观察到的三叉界棱处三个张角,确实都接近 120° 。

当四个晶粒相遇时,一般有六个界面和四条界棱。四条界棱相交于一点 O , O 也是四个晶粒共有的界角(图1-50)。同样,达到平衡状态时,四个界面张力也应当平衡。在单相合金中,各界棱之间的夹角应为 $109^\circ28'$ 。

当四个晶粒交于一公共界棱时(图1-51),假定界面都是大角晶界,其界面能均为 γ 。则当界棱 O 向右移动一个距离,变为两个三叉界棱时,总的界面能 $\Sigma\gamma A$ 将降低。因此图面上的界棱应当是三叉的。如果偶然出现了四叉界棱,它也会自发地分解为两个三叉界棱。这就是在实际显微组织中很少观察到四叉界棱的原因。

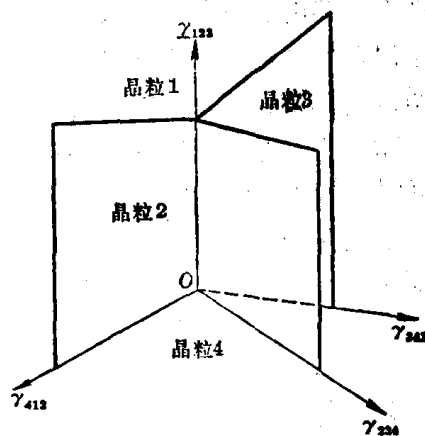


图1-50 四个晶粒相遇时的情况

在单相多晶体合金中,晶粒的形状必须是使晶粒本身能够不留空隙地堆积在一起。根据

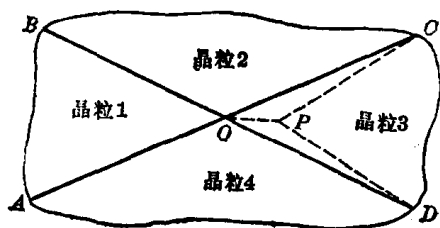


图1-51 四个晶粒形成四叉界棱时的情况

以上对界面张力平衡的分析,有人考虑过晶粒的三维形状。有一种十四面体接近这种要求,再通过界面及棱上引入适当的曲率,可以在界角处获得 $109^\circ28'$ 的角度。这种十四面体叫做 α 十四面体,如图1-52所示。它是切去八面体的六个尖角后形成的,由六个四边形面和八个六边形面所组成。但是实际金属晶粒多面体主要是由五边形面组成的,于是又提出了另一种十四面体,叫做 β 十四面体。将图1-52中连接两个四边形的 ab 线缩成一点,使此点沿垂直于 ab 的方向扩展为一段直线,同时使 ab 线对面另一条性质相同的线重复这一操作,就得到如图1-53所示的 β 十四面体。它含有八个五边形,四个六边形和两个四边形,更接近实际情况。

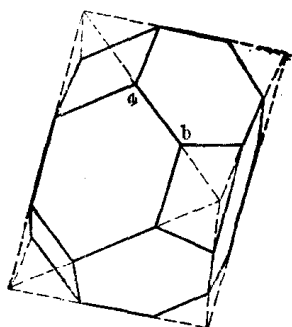


图1-52 α 十四面体

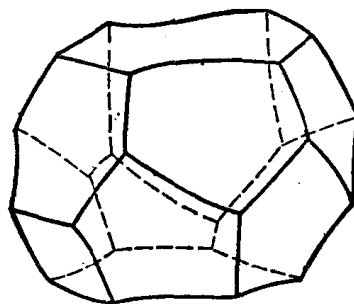


图1-53 β 十四面体

四、堆垛层错

前面已经指出,面心立方晶体与密排六方晶体的最密排面 $\{111\}$ 和 $\{0001\}$ 原子排列方式相同。如果把这两种晶体分别看作是由 $\{111\}$ 、 $\{0001\}$ 按一定规律逐层平行堆垛而成。把各层原子中心位置分做 A 、 B 、 C 三组,则面心立方晶体最密排面的堆垛顺序是 $ABCABCA\cdots$,密排六方晶体最密排面的堆垛顺序是 $ABABAB\cdots$ 。这种堆垛顺序有时会出现偶然的差错。

例如,面心立方晶体中可能出现 $ABCBCABCA\cdots$ 或 $ABACABCA\cdots$ 的堆垛情况,好象从正常堆垛中抽出了一个A层或插入了一个A层。在这种情况下,抽出层或插入层附近的几个原子层发生了结构上的变化。这也是一种二维晶体缺陷,即面缺陷。这种面缺陷叫做堆垛层错,简称层错。

密排六方晶体只能通过插入一个C层形成层错,此时堆垛顺序由 $ABABA\cdots$ 变为 $ABCABABA\cdots$ 或 $ABACBABA\cdots$ 。

层错是一种典型的共格界面,其单位面积的能量称为层错能。表1-4列出几种金属的层错能。

表1-4 几种金属的层错能

金属名称	钴	银	铜	金	铝	镍
层错能 (J/m ²)	0.02	0.02	0.04	0.06	0.20	0.25

本章小结

固态金属是靠金属键把原子结合在一起的,因此金属晶体中的原子排列都很紧密。

为了便于研究和学习晶体结构,首先把实际晶体简化为理想晶体,并采用刚球模型;再把理想晶体抽象为空间点阵,由此可将晶体分为七个晶系和十四种布拉菲点阵。

大多数金属具有面心立方、体心立方或密排六方结构,其中面心立方和密排六方结构的致密度和配位数最高(为0.74与12)。这三种晶体的晶胞中分别含有4、2、6个原子。利用刚球模型可以算出间隙半径并求得点阵常数与原子半径间的关系。

为了研究金属中的一些重要过程,金属晶体中的晶面和晶向用密勒指数加以标注。

与理想晶体不同,实际晶体中存在各种晶体缺陷。根据几何特征,可将它们分为点缺陷、线缺陷及面缺陷。空位、间隙原子属于点缺陷。点缺陷在热力学上是稳定的,它的平衡浓度随温度的上升而急剧增大。

线缺陷也就是晶体中的位错。根据柏氏矢量与位错线段的夹角,可将位错分为刃型、螺型及混合型。刃型位错线段与其柏氏矢量垂直,螺型位错线段与其柏氏矢量平行,介乎上述二者之间的是混合位错。从位错模型的建立看来,可以认为,位错是晶体已滑移区和未滑移区在滑移面上的界线。它可以任意弯曲,可以在晶体内形成闭合回路,但不能在晶体内部中断。一条位错线无论如何弯曲,各线段柏氏矢量均保持相同。

晶界、亚晶界、孪晶界、相界、晶体的表面、层错等都属于面缺陷。根据相邻晶粒的位向差,它们的晶界可分为大角晶界和小角晶界。界面结构可将界面分为共格、半共格、非共格三类。对称孪晶界是共格晶界。界面能与界面结构有关。小角晶界、孪晶界、共格相界面界面能及层错能均较低。为了减小界面能,界面倾向于平直化。

本章重要名词

金属结合

结合能

晶体结构

空间点阵	晶胞	基矢
点阵常数	晶系	布拉菲点阵
晶面指数	晶面族	晶向指数
晶向族	晶带	晶带轴
密排六方	密排面	致密度
配位数	八面体间隙	四面体间隙
面心立方	体心立方	空位
间隙原子	排列熵	空位形成能
空位平衡浓度	空位迁移能	位错
柏氏矢量	刃型位错	螺型位错
混合位错	晶界	亚晶界
位错密度	共格界	半共格界
相界	错配度	小角晶界
非共格界	对称倾侧晶界	扭转晶界
大角晶界	界棱	界角
界面能	β 十四面体	层错
α 十四面体	层错能	

习 题

1. 绘图说明为什么密排六方不属于空间点阵。
2. 计算体心立方、面心立方和密排六方晶体的致密度。
3. 计算面心立方和体心立方晶体中四面体和八面体间隙的 r_B/r_A 。
4. 绘出(110)、(112)、(123)晶面的晶带轴并写出它的晶向指数。
5. 求面心立方晶体中(111)与 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 与 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 与 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、(111)与 $(11\bar{1})$ 的夹角以及六方晶体中 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 与 $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 的夹角(参考附录)。
6. 在立方点阵中画出下列晶面和晶向： (211) 、 $(\bar{2}11)$ 、 $(\bar{1}21)$ 、 $[111]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 、 $[11\bar{1}]$ 。
7. 画出面心立方晶体中 $(0\bar{1}1)$ 晶面的原子排列图，在图上标出 $[111]$ 、 $[011]$ 和 $[211]$ 晶向。
8. 求面心立方晶体中 $[112]$ 晶向上的原子间距。
9. 体心立方晶体中，由六个原子中心联接形成的扁八面体内至少含有两个由四个原子中心联成的四面体，为什么四面体间隙反而较大？
10. 纯铁中空位形成能为 105 kJ/mol 。将纯铁加热至 850°C 后激冷至室温(20°C)，若高温下的空位能全部保留。试求过饱和空位浓度与室温平衡空位浓度的比值。
11. 画一个圆形位错环并在这个平面上任意画出它的柏氏矢量及位错线的方向，据此指出位错环各线段的性质。注意指明刃型位错为正为负及螺型位错为左为右。
12. 某晶体中一条柏氏矢量为 $a[001]$ 的位错线，位错线的一端位于晶体表面，另一端与两条位错线相连接，其中一条的柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$ ，求另一条位错线的柏氏矢量。
13. 简单立方晶体中存在两条柏氏矢量分别为 $a[010]$ 及 $a[001]$ 的直刃型位错线。试围绕这两条位错线作柏氏回路，求与这两条位错线交点相连接的另一位错的柏氏矢量。由此证明：假如这两个位错合成一个新位错，它的柏氏矢量是这两个位错的柏氏矢量之和。

14. 设有相交于一公共界棱的四个晶粒, 形成图面上的四叉界棱(图 1-51), 它们两两之间均由大角晶界隔开。已知四叉晶界是不稳定的, 问在什么条件下它将分解为两个在垂直方向上的三叉晶界? 在什么条件下它将分解为两个在水平方向上的三叉晶界?

15. 设有两个 α 相晶粒与一个 β 相晶粒相交于一公共界棱, 形成一三叉晶界。 β 相所张的二面角为 90° , 且界面能 $\gamma_{\alpha\alpha}$ 为 0.3 J/m^2 。求 α 相与 β 相相界的界面能 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。

16. 在铝试样中测得晶粒内部的位错密度为 $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。假定位错全部集中在亚晶界上, 每个亚晶粒的截面均为正六边形, 亚晶粒之间的倾侧角为 5° , 而位错全部是刃型位错, 其柏氏矢量

$$b = \frac{a}{2} [101] = 2 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

试求亚晶界上的位错间距和亚晶粒的平均尺寸。

参 考 文 献

- [1] Van Vlack, L. H., A Textbook of Materials Technology, Addison-Wesley, 1972.
- [2] 黄昆, 固体物理学, 人民教育出版社, 1966.
- [3] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [4] Verhoeven, J. D., 物理冶金学基础, 卢光照等译, 上海科学技术出版社, 1980.

附 录

一、面间距

立方系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

六方系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

二、面夹角

立方系

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

六方系

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1) + 3a^2 l_1 l_2 / 4c^2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + 3a^2 l_1^2 / 4c^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + 3a^2 l_2^2 / 4c^2)}}$$

第二章 纯金属的凝固

在绝大多数情况下,制造金属制品都离不开铸造。铸锭或铸件都有一定的几何尺寸,铸型中不同部位凝固条件有所不同,情况比较复杂。本章不考虑这些复杂情况,主要讨论小体积液态纯金属凝固的一般规律。常用金属材料都是晶体,这里所讨论的金属凝固过程,正是金属的结晶过程。

第一节 纯金属凝固的基本过程

一、过冷现象

用图 2-1 所示的装置,将纯金属放入加热炉内的坩埚中加热使之熔化,然后缓慢冷却。用记录仪将冷却过程中的温度与时间记录下来,所获得的曲线将如图 2-2 所示。这种曲线叫做冷却曲线。上述实验方法叫做热分析。

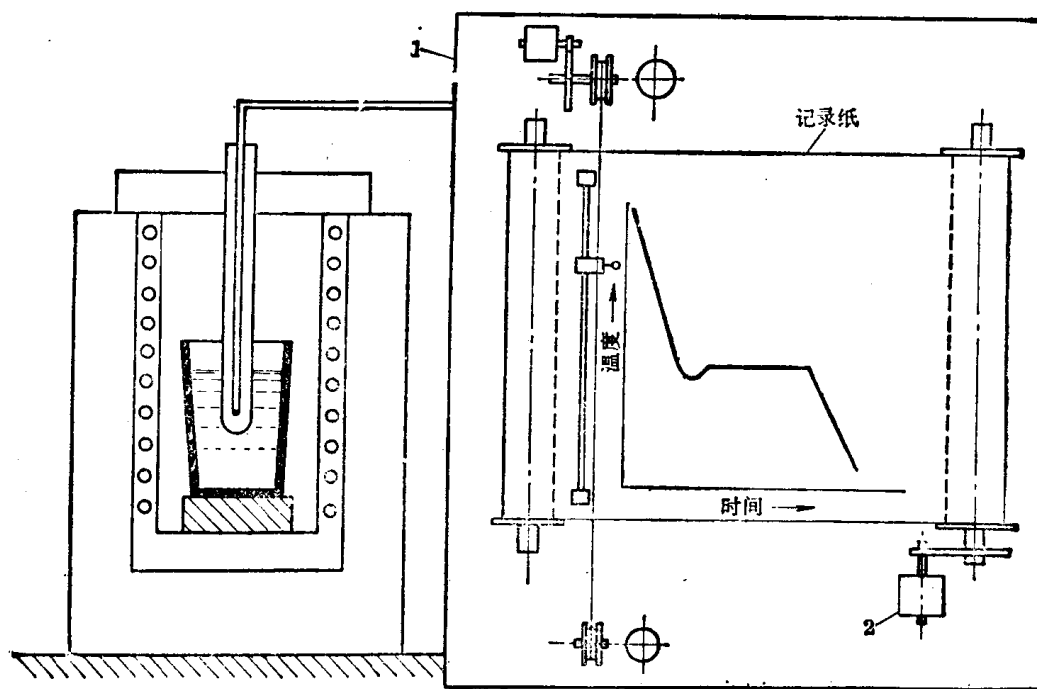


图 2-1 热分析装置示意图

图 2-2 中有一段下凹曲线,它的最低点所对应的温度 T ,被看作在该试验条件下开始结晶的温度。金属凝固时放出潜热。初始阶段,放出的热量超过向环境散失的热量,因而曲线上升。随后放热与散热逐渐接近平衡,曲线出现接近水平的线段。后期放热慢于散热,曲线缓慢下降。

实验表明, 金属开始凝固的温度 T_f 低于其熔点 T_m , 这种现象叫做过冷。 T_m 与 T_f 的差值 ΔT 叫做过冷度。不同金属过冷倾向不同。同一金属在不同冷却条件下凝固时过冷度也不同, 冷却速度越大, 过冷度越大。过冷是金属结晶时必然出现的现象。

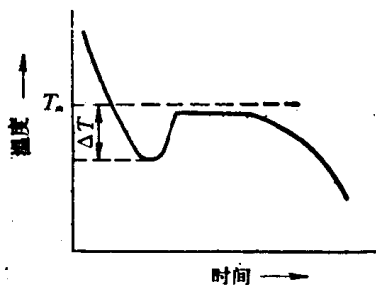


图 2-2 纯金属的冷却曲线

二、纯金属凝固的基本过程

图 2-3 示意地表明了金属凝固的基本过程。将液态金属过冷至某一温度, 停留一段时间后首先形成一批很小的金属晶体, 它们随着时间的延续, 不断长大, 这样的小晶体叫做晶核。在这些晶核长大的同时, 剩余的液态金属中还要不断产生新晶核并同样不断长大……。这一过程一直延续到液体耗尽为止。形成晶核(形核)和晶核的长大就是金属凝固的基本过程。图 2-3 中 t_0, t_1, t_2, \dots 表示在给定温度下停留的时间。单位时间内、单位体积液态金属中形成的晶核数叫做形核率, 用 I 表示, 其单位为 $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。单位时间内晶核增长的线长度叫做长大速度, 用 u 表示, 其单位为 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。各晶核长大至互相接触后形成的外形不规则的小晶体便是晶粒。

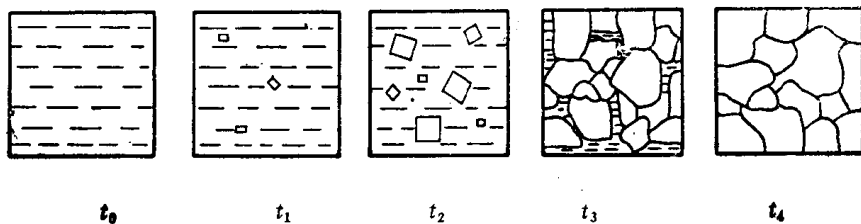


图 2-3 纯金属凝固过程示意图

为了认识金属凝固时的形核问题, 首先应对液态金属有所了解。

第二节 液 态 金 属

一、液态金属的某些性质

液体与固体的一个重要差别在于它容易流动, 并具有较强的扩散能力。单就这一点而言, 液体的性质与气体较为接近。但从表 2-1 中给出的数据看来, 液态金属在许多方面却与固态金属更为接近, 例如, 大多数金属熔化时体积膨胀仅为 3~5% (少数具有非密排结构的金属熔化时体积略有收缩), 而液态金属气化时的体积变化却比这一数值大得多。

此外, 大多数金属(特别是典型金属)气化潜热 L_g 与熔化潜热 L_m 的比值相当大。这表明金属气化和熔化时原子间键合的变化大不相同。气化时结合键全部被破坏, 而熔化时近邻原子间的结合键破坏不大, 配位数的变化也较小。虽然这种看法对于具有非密排结构的金属并不完全适合, 但却可以从一个侧面帮助人们了解液态金属的结构。

表 2-1 还给出了这些金属由室温至熔点的熵变和熔化熵值。对于大多数金属, 这两个数值相差较大。这表明金属熔化时虽然配位数变化不大, 但原子排列的规则程度却已显著降低。

表 2-1 一些常见金属的热学性质

金属	晶体结构	熔点 (K)	熔化时体积 变化(%)	熔化潜热 (10 ³ J/mol)	沸点 (K)	气化潜热 (10 ³ J/mol)	L_b/L_m	从 298K 至熔化的 焓变(J/mol·K)	熔化焓 (J/mol·K)	$\Delta S_m/\Delta S$
铝	面心立方	932	6	10.46	2723	291.2	27.8	31.42	11.51	0.37
金	面心立方	1336	5.1	12.80	3081	342.3	26.7	40.92	9.25	0.23
铜	面心立方	1357	4.15	13.01	2846	304.5	23.4	40.96	9.62	0.24
锌	密排六方	693	4.2	7.20	1184	115.1	16.0	22.80	10.67	0.47
镁	密排六方	923	4.1	8.70	1378	133.9	15.3	31.55	9.71	0.31
镉	密排六方	594	4.0	6.40	1043	99.6	15.6	18.95	10.29	0.54
铁	体心立方	1809	5.0	15.19	3148	340.2	22.4	64.85	8.57	0.13
	面心立方									
锡	体心正方	505	2.3	6.97	2896	295	42.5	15.05	13.78	0.915
铉	面心正方	802.9	-3.2	5.57	2520	256	45.9	0.408	18.4	45.09
铋	菱 方	544.5	-3.35	10.84	1852	179.5	16.6	10.25	19.95	1.23
锑	菱 方	903	-0.95	19.55	1908	227	11.6	30.05	21.05	0.72

二、液态金属的结构

有关液态金属结构的设想大体上可分为以下两种。

(一) 准晶体模型

这种设想认为,在接近熔点时,液态金属中部分原子的排列方式与固态金属相似,它们构成许多晶态小集团。这些小集团并不稳定,随着时间的延续,不断分裂消失,又不断在新的位置形成。这些小集团之间存在着广泛的原子紊乱排列区。这种设想已为 X 射线衍射分析所证实。

(二) 非晶体模型

这种设想认为液态金属中的原子相当于紊乱的密集球堆。这里既没有晶态区,也没有能容纳其他原子的空洞。这个模型的建立方法是将大量刚球倒入一个内表面光滑而不规则的容器中,用力摇动,直到这些球不能再进一步靠近为止,然后用粘结剂把这些球固定下来。对这个模型的研究发现,在紊乱密集的球堆中,有着被称为“伪晶核”的高致密区。

上述两种模型中的“晶态小集团”和“伪晶核”,都可视为金属结晶时的“晶胚”。晶胚不等于晶核,只有那些几何尺寸大到一定程度的晶胚才可以成为能够继续长大的晶核,较小的晶胚则只能不断地散失和重聚。热力学分析可以清晰地对这一问题及过冷现象加以说明。

第三节 金属凝固的热力学条件

应用热力学分析金属凝固的一般规律可以获得许多明确概念。在热力学中通常用自由焓 G 的变化来确定特定条件下的稳定相。纯金属由液相 L 转变为固相 S 时,两相摩尔自由焓的差值为

$$\Delta G_s = G^S - G^L \quad (2-1)$$

转变过程能够自发进行的先决条件是 $\Delta G_s < 0$ 。为了判断过程进行的可能性,只需求出自由焓差 ΔG_s ,而不必求 G^S 、 G^L 的具体数值。

根据热力学,

$$G = H - TS \quad (2-2)$$

式中 H 为焓, T 为绝对温度, S 为熵。在可逆过程中

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2-3)$$

式中 δQ 为热量变化值。

由式(2-2)可以写出

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - T \frac{dS}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - \frac{\delta Q}{dT}$$

恒压条件下 $dH = \delta Q$, 于是

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad (2-4)$$

体系的熵只能是正值, 而且随温度的上升而增大。因此, 由式(2-4)可以断定, 体系的自

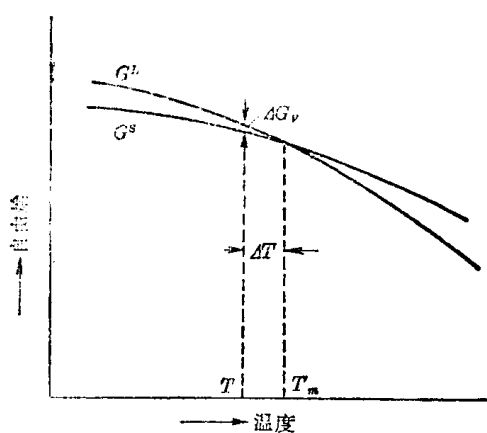


图 2-4 纯金属自由焓-温度曲线示意图

由焓-温度曲线应是向上凸的下降曲线。表 2-1 表明, 液体的熵值高于固体, 由此可以断定, 同一金属液相的自由焓温度曲线必然比固相的陡峭, 如图 2-4 所示。图中两条曲线交点对应的温度便是金属的熔点 T_m , 此时 $G^L = G^S$, $\Delta G_o = 0$ 。当过冷到熔点以下时, $G^S < G^L$, 其差值为

$$\Delta G_o = (H^S - H^L) - T(S^S - S^L) \quad (2-5)$$

若近似地假定液相、固相密度相同, 并令 H 、 S 分别为单位体积物质的热焓及熵, 则可用单位体积固相与液相的自由焓差值 ΔG_v 判断两个相的稳定性。只有 ΔG_v 为负值时, 固相才是稳定相。

具有负值的 ΔG_v 便是金属结晶的驱动力。

当温度 $T = T_m$ 时, $\Delta G_o = \Delta G_v = 0$, 因而

$$H^S - H^L = T_m(S^S - S^L) = T_m \Delta S$$

由此可以导出, $T_m \Delta S = \Delta Q = -L_m$ 。假定在熔点以下液相、固相的焓随温度变化的速率相差并不大, 即可近似地认为, 当金属液体过冷到某一温度进行凝固时

$$H^S - H^L = -L_m \quad S^S - S^L = -L_m/T_m$$

代入式(2-5), 并用 ΔG_v 代替 ΔG_o , 于是

$$\Delta G_v = -L_m + \frac{T L_m}{T_m} = -L_m \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = -\frac{L_m \Delta T}{T_m} \quad (2-6)$$

第四节 形 核

一、均匀形核

晶核可通过两种不同方式形成, 一种是均匀形核, 另一种是非均匀形核。均匀形核是无择优位置的形核, 非均匀形核时晶核依附系统中某些现成的固相形成。

(一) 均匀形核的热力学分析

根据金属液体的准晶体模型, 熔点以下液体中应存在许多大小不等、与固相结构相同的

晶胚, 晶胚的出现增添了一项表面自由能, 系统自由焓总变化应为

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_v + A \cdot \gamma \quad (2-7)$$

式中 V 、 A 分别为晶胚的体积及表面面积, γ 为晶胚的单位面积表面能。设晶胚的形状为圆球, 其半径为 r 。形成这样一个晶胚时, 系统自由焓变化应为

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2-8)$$

由上式可以求出给定温度下晶胚半径 r 与 ΔG 之间的关系如图 2-5 所示 (过冷到熔点以下时 ΔG_v 为负值, 式(2-8)中的 ΔG_v 为液固两相自由焓差绝对值)。

图 2-5 表明, 当 r 值很小时, ΔG 为正值, 而且随 r 的增大而增大。只有当 r 达到临界值 r^* , 即与 $\Delta G-r$ 曲线的最大点相对应的数值时, r 的进一步增大才能使系统的自由焓下降。因此, 只有那些半径等于或大于 r^* 的晶胚才能进一步长大。能够稳定长大的晶胚便是晶核。半径恰为 r^* 的晶核叫做临界晶核。形成临界晶核时, ΔG 为正值, 表明系统必须提供一定的能量, 这部分能量叫做临界晶核形成功 ΔG^* 。它是靠系统中的能量起伏来提供的。 r^* 及 ΔG^* 的数值可由式(2-8)导出如下:

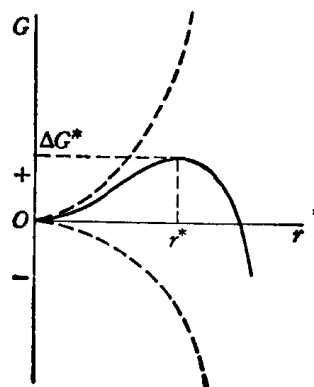


图 2-5 $\Delta G-r$ 曲线

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma$$

$$\text{令 } \frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2-9)$$

将式(2-9)代入式(2-8), 得到

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2-10)$$

将式(2-6)代入式(2-9)及式(2-10), 得到

$$r^* = \frac{2\gamma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T} \quad (2-11)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(L_m \cdot \Delta T)^2} \quad (2-12)$$

圆球状临界晶核的表面面积为

$$A^* = \frac{16\pi\gamma^3 \cdot T_m^2}{(L_m \cdot \Delta T)^2}$$

由此可以得出

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \gamma \quad (2-13)$$

式(2-13)表明, 每形成一个临界晶核, 系统所增加的自由焓等于其表面能的三分之一。液固两相自由焓的差值只能补偿另外的三分之二。

从式(2-11)及(2-12)可以看出, ΔT 增大时, r^* 和 ΔG^* 都将随之减小。这就是说, 过冷度增大时, 可以使较小的晶胚成为临界晶核, 形核所需的能量起伏也较小。

(二) 均匀形核的形核率

从能量条件看, 临界晶核既可能重熔又可能长大。从理论上讲, 只要有一个原子从液相

中跳到临界晶核上,它就会成为能够稳定存在和长大的晶核。设单位体积液相中存在 C_n 个临界晶核, dt 时间内由液相获得原子的临界晶核所占分数为 dn , 于是单位体积单位时间内应形成 $C_n \frac{dn}{dt}$ 个可以稳定长大的晶核。即形核率可表达为

$$I = C_n \frac{dn}{dt} \quad (2-14)$$

尽管在温度低于熔点时固相自由焐比液相低,然而原子从液相向晶核转移时仍必须克服原子间的结合力而作功,也就是说,必须越过一个能垒。图 2-6 示意地表明了这种情况。原子为越过能垒所须具备的额外能量叫做激活能 ΔG_A 。

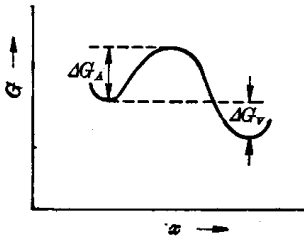


图 2-6 能垒示意图

形成临界晶核和原子由液相向临界晶核迁移都是热激活过程。根据物理化学上学过的阿累尼乌斯公式, C_n 、 $\frac{dn}{dt}$ 和 I 分别应为

$$C_n = B_1 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (2-15)$$

$$\frac{dn}{dt} = B_2 \exp(-\Delta G_A/kT) \quad (2-16)$$

$$I = B \exp[-(\Delta G^* + \Delta G_A)/kT] \quad (2-17)$$

ΔG_A 可近似地取为常数, 指数项 $\exp(-\Delta G_A/kT)$ 与温度的关系如图 2-7 所示。 ΔG^* 随温度下降而减小, 指数项 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 与温度的关系应如图 2-8 所示。由此可知, 形核率 I 与温度的关系应如图 2-9 所示。

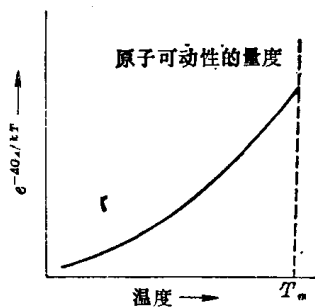


图 2-7 $\frac{dn}{dt}$ - T 曲线示意图

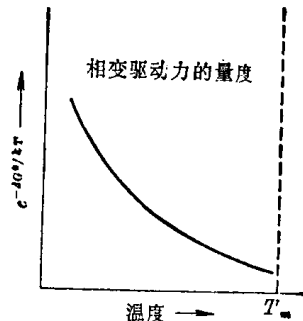


图 2-8 C_n - T 曲线示意图

二、非均匀形核

在实际生产条件下,所谓纯金属也难免含有少量杂质,而且液体总要在一定的容器(铸型)中凝固,这就为依附某些固态杂质颗粒及铸型内表面形核创造了条件,这种在择优位置形核的过程就是非均匀形核。

特恩布尔用金属小液滴进行过均匀形核凝固试验。这一方面可使小液滴不与容器接触,同时,将液体分散成极小的小滴,总可使若干小滴不含杂质。他的试验结果表

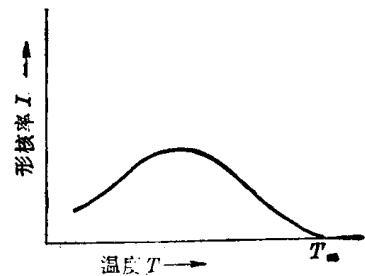


图 2-9 I - T 曲线示意图

明,金属以均匀形核方式凝固时,过冷度很大(表 2-2),而非均匀形核比均匀形核过冷度小得多。为了弄清这个问题,首先应对非均匀形核的形核功加以分析。

表 2-2 一些常见金属液滴均匀形核能达到的过冷度

金属	熔点 T_m (K)	过冷度 ΔT (K)	$\Delta T/T_m$	金属	熔点 T_m (K)	过冷度 ΔT (K)	$\Delta T/T_m$
Hg	234.2	58	0.287	Ag	1233.7	227	0.184
Ga	303	76	0.250	Au	1336	230	0.172
Sn	505.7	105	0.208	Cu	1356	236	0.174
Bi	544	90	0.166	Mn	1493	308	0.206
Pb	600.7	80	0.133	Ni	1725	319	0.185
Sb	903	135	0.150	Co	1763	330	0.187
Al	931.7	130	0.140	Fe	1803	295	0.164
Ge	1231.7	227	0.184	Pt	2043	376	0.181

(一) 非均匀形核的临界晶核尺寸及形核功

假如晶核是依附在悬浮于液体中的杂质颗粒形成的,其形状是从半径为 r 的圆球上截取的、截面半径为 R 的球冠(图 2-10(a))。令形核后系统表面能的总增值为 ΔG_s ,则系统自由焓的总增值应为

$$\Delta G = V \Delta G_v + \Delta G_s \quad (2-18)$$

式中 V 为晶核体积, ΔG_v 为负值。根据立体几何,

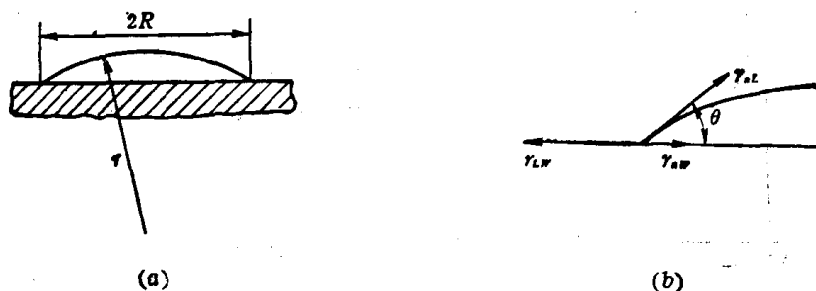


图 2-10 非均匀形核时的表面张力平衡

(a) 球冠的几何形状; (b) 球冠边缘的表面张力

$$V = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \quad (2-19)$$

$$\Delta G_s = A_{nL} \cdot \gamma_{nL} + A_{nw} \cdot \gamma_{nw} - A_{Lw} \cdot \gamma_{Lw} \quad (2-20)$$

式中 A_{nL} 、 A_{nw} 和 A_{Lw} 分别代表晶核(n)-液相(L)、晶核-杂质(w)和液相-杂质间的界面面积, γ_{nL} 、 γ_{nw} 和 γ_{Lw} 依次为晶核-液相、晶核-杂质和液相-杂质间的单位面积界面能。由图 2-10(b)中表面张力的平衡可以写出

$$\gamma_{Lw} = \gamma_{nL} \cos \theta + \gamma_{nw} \quad (2-21)$$

$$A_{Lw} = A_{nw} = \pi R^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) \quad (2-22)$$

$$A_{nw} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (2-23)$$

将式(2-21)、(2-22)、(2-23)代入式(2-20)

$$\Delta G_s = \pi r^2 \gamma_{nL} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2-24)$$

将式(2-19)、(2-24)代入式(2-18)

$$\Delta G = \left(\frac{1}{3} \pi r^3 \Delta G_v + \pi r^2 \gamma_{nL} \right) (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2-25)$$

由式(2-25)可以求出

$$r_{\#}^* = \frac{-2\gamma_{nL}}{\Delta G_v} \quad (2-26)$$

$$\Delta G_{\#}^* = \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma_{nL}^3}{(\Delta G_v)^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (2-27)$$

前已指出,均匀形核形成球状晶核时的形核功 $G_{均}^*$ 为

$$\Delta G_{均}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

由此可以求得

$$\Delta G_{\#}^* / \Delta G_{均}^* = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (2-28)$$

θ 称为接触角,当 $\pi > \theta > 0$ 时, $\Delta G_{\#}^* < \Delta G_{均}^*$ 。这便是非均匀形核的条件。

(二) 非均匀形核的形核率

非均匀形核的形核率表达式与均匀形核相似。只是由于 $\Delta G_{\#}^* < \Delta G_{均}^*$, 所以可在较小的过冷度下获得较高的形核率。图 2-11 为过冷度不甚大时均匀形核与非均匀形核 $I - \Delta T$ 曲线对比示意图。曲线表明,非均匀形核的最大形核率小于均匀形核,而与最大形核率相对应的 ΔT 则较小。

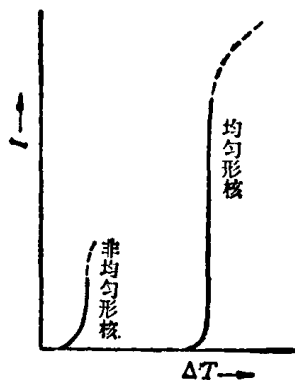


图 2-11 均匀形核与非均匀形核时的 $I - \Delta T$ 曲线示意图

(三) 基底性质及形状对非均匀形核的影响

从上述分析可以看出,晶核与其所依附的基底之间的接触角是一个重要参数。究竟有哪些因素影响接触角的大小,目前还不太清楚。

特恩布尔等于 1952 年提出,基底与晶核的晶体结构以及点阵常数越相近,它们的原子在接触面上越容易吻合,基底与晶核之间的界面能越小,从而可以减小形核时体系自由焓的增值。这样的基底促进非均匀形核的效果较好。

实验证明,单纯从晶体学角度来认识这个问题是不全面的。布莱德绍(Bradshaw)研究了纯金小液滴以碳化物及氧化物为基底时的形核问题,发现尽管氧化物在结构及点阵常数方面与金差别较小,促进非均匀形核的作用却远不及碳化物。蒂勒(Tiller)提出了一种静电作用理论。他认为表面能中含有一项恒为负值的静电能 γ_s , 对于典型金属的不均匀形核,当基底导电性较高时, γ_s 的绝对值也较大,从而可使基底-晶核间的界面能减小。这种基底促进非均匀形核的作用较大。碳化物之所以有较强烈的促进形核作用,正是由于它的导电性较好。

如果杂质颗粒表面凹凸不平或有微裂纹,而且在凹坑或微裂纹中有固体金属存在,则由于凹坑、裂纹中金属的局部蒸气压较高,这部分金属将具有较高的熔点。在整体金属熔化后,这部分金属仍会保持其固体状态,当整体金属凝固时,它们就可以作为非均匀形核的基底。但是,如果加热温度较高,凹坑、裂纹中的金属被熔化,促进非均匀形核的作用即行消失。这种现象叫做活性去除。

第五节 长 大

一、长大的热力学条件

晶核长大的实质是液相中的原子向晶核表面迁移,即液-固界面向液相中移动的过程(图2-12)。不难想象,原子既可能由液相向固相转移,又可能由固相返回液相。这两种迁移过程的速度可分别记为 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_s$ 及 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_M$ 。其中 n 表示单位面积界面上发生迁移的原子数, t 为时间, S 表示凝固, M 表示熔化。可以写出

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_M = n_s P_M \nu_s e^{-\Delta G_M/RT}$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_S = n_L P_S \nu_L e^{-\Delta G_S/RT}$$

式中 n_s, n_L 分别为单位面积界面上固相和液相的原子数, P_M, P_S 分别为原子由固相跳回液相及由液相跳向固相的几率; ν_s, ν_L 分别为固相和液相原子的振动频率; $\Delta G_M, \Delta G_S$ 分别为原子向液相及固相迁移的激活能。

在平衡时,跳到晶核上的原子数应等于跳回液相的原子数。这就是说,在熔点 T_m 时, $\left(\frac{dn}{dt}\right)_M = \left(\frac{dn}{dt}\right)_S$ 。因此,根据前两式作出的曲线必定具有图2-13所示的形式。该图表明,只有当界面上液相温度低于 T_m ,即有一个过冷度 ΔT_k 时, $\left(\frac{dn}{dt}\right)_S$ 才会大于 $\left(\frac{dn}{dt}\right)_M$,晶核才可以长大。晶核长大所必需的界面过冷度叫做动态过冷度。

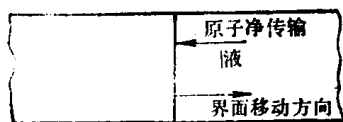


图 2-12 液固界面上的原子迁移

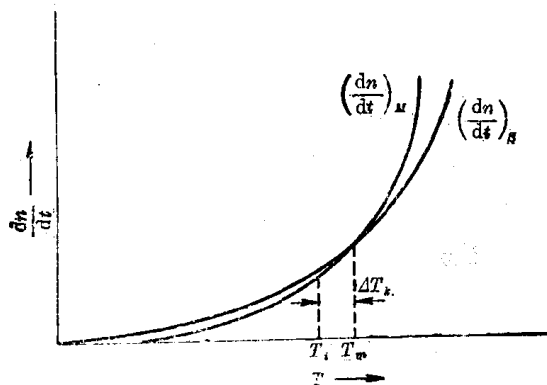


图 2-13 温度对晶核熔化和长大的影响

二、液-固界面的微观结构

界面的微观结构会影响到晶核长大的机制。目前普遍认为,液固界面按照微观结构可分为两种,即粗糙界面和光滑界面。

(一) 微观粗糙界面

所谓粗糙界面是指高低不平、存在厚度为几个原子间距的过渡层的液-固界面,过渡层中液相固相交错,其大致形貌如图2-14(a)所示。由于这个过渡层很薄,所以宏观地看来界面反而呈现出平整的外形。图2-15(a)是实际拍摄下来的 OBr_4 液-固界面。它属于微观粗糙界面,但从图中看来却是平整的。图中凹坑是固相中晶界的边缘。

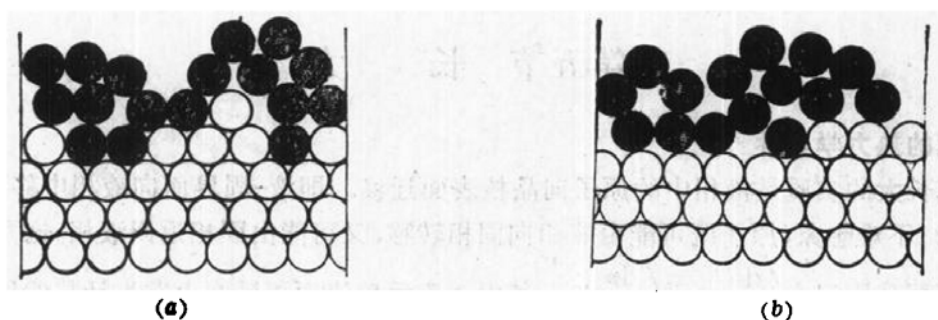


图 2-14 液固界面微观结构示意图

(a) 粗糙界面; (b) 光滑界面

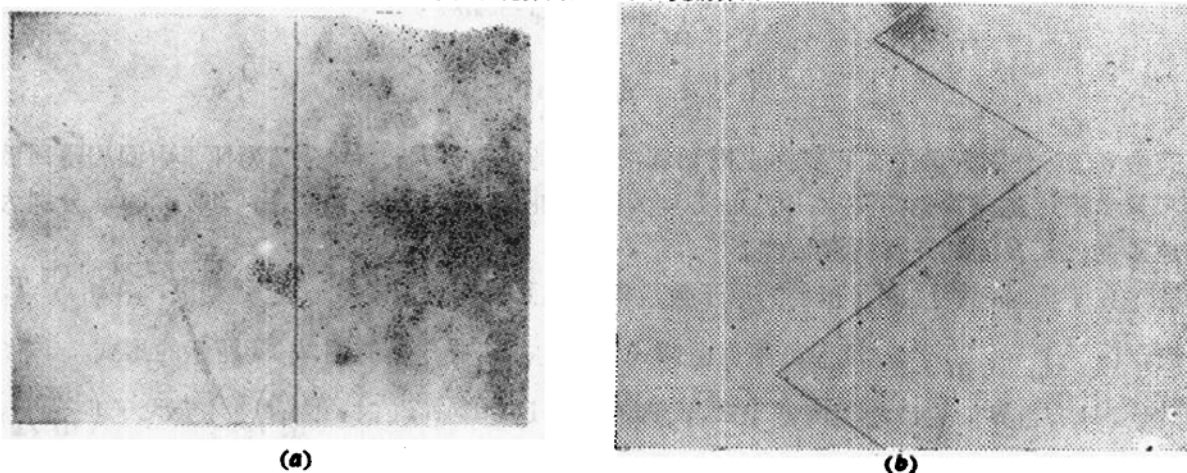


图 2-15 液-固界面照片

(a) CBr_4 粗糙界面; (b) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 光滑界面

(二) 微观光滑界面

可以认为,光滑界面两侧的液固两相是截然分开的,如图 2-14(b) 所示。图中界面上部为液相,下部为固相。通常这种界面多为固相的密排晶面。这种界面从原子尺度看来是光滑的,但宏观看来却不平整,而是呈曲折的台阶状,如图 2-15(b) 所示。图中构成曲折台阶的那些小平面都是密排晶面。光滑界面也叫做小平界面。与此相对应,粗糙界面也叫做非小平界面。

不同物质的液-固界面之所以具有不同的微观结构,是因为它们的液固两相原子排列混乱度的差异不同。在热力学参数上表现为熔化熵 ΔS_m (见表 2-1) 上的差别。杰克逊(Jackson)的研究表明,可以用 $\Delta S_m/k$ 的数值判断界面结构。熔化熵是由熔化潜热计算得出的, $\Delta S_m = L_m/T_m$, $\Delta S_m/k = L_m/kT_m$ 。当物质的 $L_m/kT_m \leq 1$ 时,其液-固界面多为粗糙界面。例如 OBr_4 的 $L_m/kT_m = 0.8$, 它的界面便是粗糙界面。常见的金属大都符合这一条件。当物质的 L_m/kT_m 大于 1 而小于 3 时,其液-固界面都是光滑界面。一些非金属、亚金属和金属间化合物符合这个条件*。

三、晶核长大机制

实验证明,液-固界面微观光滑的物质, ΔT_s 约为 $1 \sim 2^\circ\text{C}$, 而液-固界面微观粗糙的物

* 参见文献[6]。

质, ΔT_s 仅为 $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ 。这说明界面的微观结构对液相原子向固相转移的过程有明显影响。从上述数据可以断定, 液相原子向具有粗糙界面的固相转移比较方便, 向具有光滑界面的固相转移比较困难。这种差别还进一步说明液相原子向界面微观结构不同的固相上添加的方式是不同的。所谓晶核长大的机制, 指的就是这里所说的添加方式。目前已提出的晶核长大机制有以下几种:

(一) 垂直长大机制

当液-固界面微观粗糙时, 界面上所有位置对于向固相转移的原子都是等效的。长大过程可以通过液相原子向所有位置普遍添加的方式进行, 使整个界面沿法线方向向液相中移动。这种长大方式叫做垂直长大。垂直长大时只须克服原子间结合力的牵制, 别无其他能量障碍, 而且在添加位置方面没有限制, 长大速度很快。

(二) 界面上反复形成二维晶核的机制

当液-固界面微观光滑时, 晶核每增厚一个原子层都需要先在表面形成一些小的二维晶核, 然后这些二维晶核再向周围铺展, 覆盖整个表面(图 2-16)。这种长大方式叫做二维晶核长大机制。由于每形成一个二维晶核, 都会使晶核表面面积有所增加(二维晶核的侧面), 这就产生了附加的能量障碍。因此, 晶核以二维晶核机制长大大时, 每形成一个二维晶核都需要一定的形核功, 使晶核只能以较低的速度长大。

(三) 依靠晶体缺陷长大

假如在界面上存在着螺型位错, 它可以使界面出现台阶, 液相中的原子便可以不断地添加到这些台阶上面使晶核长大。如图 2-17 所示。晶体以这种方式长大大时, 没有附加的能量障碍; 但原子可添加的位置有限, 所以长大速度较垂直长大时低。

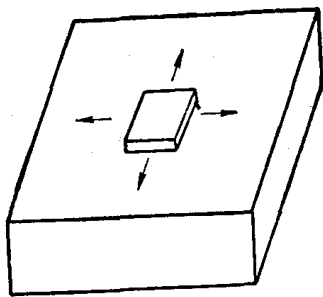


图 2-16 二维晶核长大机制

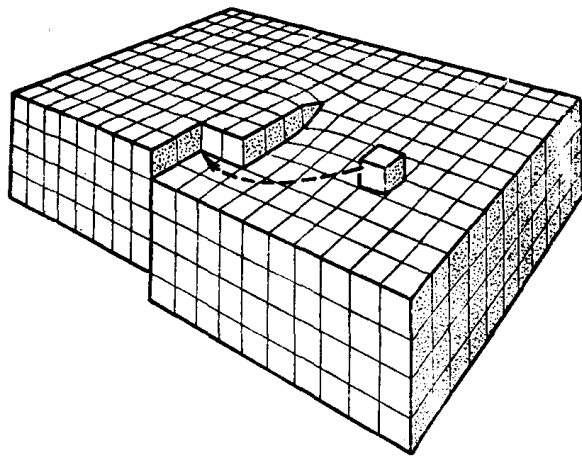


图 2-17 螺型位错露头

第六节 金属凝固动力学及晶粒尺寸

一、金属凝固动力学

凝固动力学所研究的首先是在一定温度下, 由液体凝固成固体的量与时间的关系。实验表明, 液体在一定温度保温时, 凝固并不能立即发生, 而是要经过一定时间才能开始, 这段

时间叫做孕育期。最初凝固较慢,然后凝固速度逐步加大,到后期又重新变小。过冷度增大时,全部过程加快,如图 2-18 所示。

在 dt 时间间隔内,单位体积液体中形成的晶核数 $dN = I dt$ 。若晶核的初始体积可以忽略不计,一个晶核经历一段时间 t 后体积应为 $V' = K(u t)^3$ 。其中 K 为形状因子。从凝固开始算起,若经过时间 t 后单位体积中晶核总数达到 N 个,设液体原始体积为 V_0 ,此时已凝固的固相总体积应为

$$V = \int_0^N V_0 V' dN \quad (2-29)$$

$$\begin{aligned} x_s &= \frac{V}{V_0} = \int_0^N V' dN \\ d x_s &= V' dN \end{aligned} \quad (2-30)$$

凝固过程中液相体积在不断减小,当形成体积为 V 的固相时,液相体积减至 $V_0(1 - x_s)$,因此式(2-30)应修改为

$$\begin{aligned} d x_s &= V'(1 - x_s) dN \\ \int_0^{x_s} \frac{d x_s}{1 - x_s} &= \int_0^N V' dN \end{aligned} \quad (2-31)$$

$$\int_0^{x_s} \frac{d x_s}{1 - x_s} = \int_0^t K I u^3 t^3 dt$$

$$-\ln(1 - x_s) = \frac{1}{4} K I u^3 t^4$$

$$\frac{V}{V_0} = x_s = 1 - \exp[-K I u^3 t^4 / 4] \quad (2-32)$$

式(2-32)便是有名的约翰逊-梅尔方程 (Johnson-Mehl)。它不仅适用于金属恒温凝固问题,而且适用于其他恒温下以形核长大方式进行的相变过程。

在一般生产条件下,金属不会在很大的过冷条件下凝固,因而形核率和长大速度都将随过冷度的增大单调上升。根据约翰逊-梅尔方程,当 I 、 u 增大时,给定时间内固相体积分数增大,凝固出给定分数的固相所需时间缩短,如图 2-18 所示。

将图 2-18 中不同温度下的孕育期和凝固终了所需时间综合处理,便可以得到图 2-19 所示的曲线。

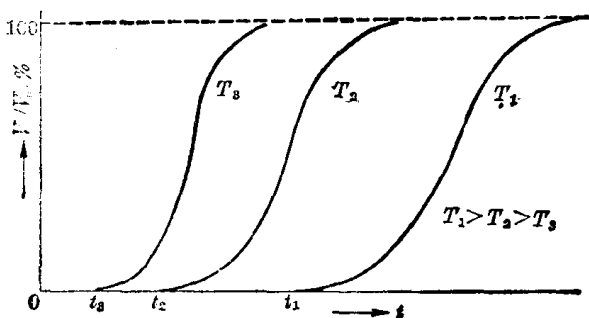


图 2-18 凝固量-时间曲线

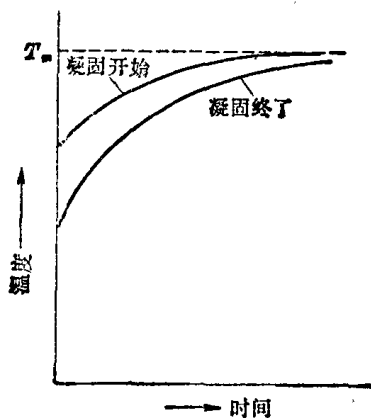


图 2-19 金属凝固综合动力学曲线

二、金属凝固后的晶粒尺寸

研究凝固过程的主要目的之一是探索控制铸造金属组织、首先是晶粒大小(晶粒度)的措施。晶粒度可以用单位体积中的晶粒数衡量,也可以近似地把晶粒看作球体,用它们的平均直径来衡量。实验证明,晶粒度对金属材料的力学性能具有重要影响。常温下金属晶粒越细小,它的强度、硬度和塑性越高。表 2-3 列举了纯铁的强度与晶粒尺度的对应关系。

表 2-3 晶粒度与纯铁的力学性能

晶粒平均直径 (mm)	抗拉强度 σ_0 (MN/m ²)	比例极限 σ_p (MN/m ²)
9.7	164	40
7.0	186	38
2.5	210	44

铸造金属的晶粒大小与形核率和长大速度密切相关,它随形核率的增大而减小,随长大速度的增大而增大。

根据约翰逊-梅尔方程,凝固过程中剩余液相的体积分数应为

$$q(t) = (1 - V/V_0) = \exp\left[-\frac{1}{4} K I u^3 t^4\right]$$

设晶核长大过程中始终保持为球形,形状因子 $K = \frac{4\pi}{3}$, 于是

$$q(t) = \exp\left[-\frac{\pi}{3} I u^3 t^4\right] \quad (2-33)$$

在给定温度下凝固一段时间 t_1 后形成的晶核数应为

$$N(t_1) = \int_0^{t_1} V_0 q(t) I dt = V_0 I \int_0^{t_1} \exp\left(-\frac{\pi}{3} I u^3 t^4\right) dt$$

令 $\xi = \left(\frac{\pi}{3} I u^3\right)^{\frac{1}{4}} t,$

则

$$N(t_1) = V_0 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}} \int_0^{\xi_1} \exp(-\xi^4) d\xi$$

$t_1 = \infty$ 时, $\xi_1 = \infty$, 因而凝固终了后单位体积中的晶粒数应为

$$\begin{aligned} N/V_0 &= \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}} \int_0^{\infty} \exp(-\xi^4) d\xi \\ \because \int_0^{\infty} \exp(-\xi^4) d\xi &= \Gamma\left(1 + \frac{1}{4}\right) = 0.9064^* \\ \therefore N/V_0 &\approx 0.9 \left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}} \end{aligned} \quad (2-34)$$

尽管式(2-34)中的系数 0.9 不是精确值,但金属凝固后单位体积中的晶粒数与 $\left(\frac{I}{u}\right)^{\frac{3}{4}}$ 成正比却是可以肯定的。从量纲上分析,也是正确的,式(2-34)的量纲为

$$(L^{-3} \cdot t^{-1} / L \cdot t^{-1})^{\frac{3}{4}} = L^{-3},$$

* 令 $m = \int_0^{\infty} \exp(-\xi^4) d\xi = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} \xi^{-3} \exp(-\xi^4) d\xi^4$, 再令 $t = \xi^4$, 并变换为 Γ 函数, 即得

$$m = \frac{1}{4} \int_0^{\infty} t^{\frac{1}{4}-1} e^{-t} dt = \Gamma\left(1 + \frac{1}{4}\right)$$

相当于单位体积中的个数。

实践证明,一般情况下金属铸造时冷却越快凝固后晶粒越小。这说明随着过冷度的增大, I/u 比值增大。也就是说,随着过冷度的增大,形核率比长大速度增加得更为剧烈。

加大冷却速度来细化铸造金属晶粒的措施受到实际生产条件的限制。通常采用的细化铸造金属晶粒的措施是加入能促进非均匀形核的杂质。这种措施叫做孕育处理,所加入的杂质叫做孕育剂。

本章小结

金属开始凝固的温度恒低于其熔点。这种现象称为过冷。过冷度随液体冷却速度的提高而增大。

金属凝固的基本过程是形核与晶核的长大。形核的热力学驱动力是固体与液体的自由焓负差值。只有在过冷的条件下才具有这一动力。形核的热力学阻力是固体-液体的界面能,即晶核的表面能。

将要凝固的液体中存在着许多大小不等的晶胚,其表面能一般均超过固-液自由焓负差值,其中大多数将时而出,时而消散。几何尺寸超过一定临界值的晶胚则可以稳定长大,这就是晶核。较小的晶胚可由于热起伏而增大其尺寸并成为晶核。具有临界尺寸的晶胚表面能仍大于固-液自由焓负差值,这些晶胚的出现仍使系统自由焓增大,而且增大程度超过较小的晶胚。但这种晶胚继续长大时却可使总自由焓下降。出现具有临界尺寸的晶胚产生的自由焓增值称为形核功。

无择优位置形核称为均匀形核,反之则称为非均匀形核。以均匀形核方式凝固比以非均匀形核方式凝固过冷度大得多。形核率与过冷度有关。形核率-过冷度曲线为具有最高点的上凸曲线。

晶核长大时也需要一定的动态过冷度,但数值较小。长大机制决定于液固界面的微观结构。典型金属凝固时具有微观粗糙的固-液界面,这种界面以垂直长大机制迁移。长大速度-过冷度曲线也是具有最高点的上凸曲线。

单位体积铸造金属中的晶粒数与形核率/长大速度的 $3/4$ 方成正比。一般生产条件下,过冷度增大将使 $(I/u)^{3/4}$ 增大。使金属液体快速冷却或加入促进非均匀形核的物质,均可细化铸造金属的晶粒并改善其力学性能。

本章重要名词

热分析	过冷度	形核
长大	晶胚	临界晶核
熔化潜热	熔化焓	形核功
均匀形核	非均匀形核	形核率
长大速度	动态过冷度	
微观粗糙界面	微观光滑界面	
垂直长大机制	二维形核机制	

习 题

1. 设晶核为立方体, 试求临界晶核边长 a^* 及临界晶核形成功。
2. 承上题, 试证明 $\Delta G^* = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_V$ 。
3. 固态金属熔化时不需过热。试对此加以解释。
4. 金属凝固时放出潜热 L_m 。试评“反应时放出的热量是凝固的驱动力”这一概念的正确性。
5. 试证明非均匀形核时 $\Delta G_{\#}^* = -\frac{1}{2} V^* \Delta G_V$ 。
6. 为什么纯金属小液滴结晶时过冷度较大? 为什么铸件厚处比薄处晶粒较粗大?
7. 固态纯金属熔化时是否会出现过热现象? 为什么?
8. 比较在相同结晶条件下均匀形核与非均匀形核的过冷度, 指出出现这种差异的原因。

参 考 文 献

- [1] Davics, G. J. *Solidification and Casting London* 1975.
- [2] Turnbull, D. and Cech, R. E. *J. Appl. Phys.* 21(1950)
- [3] Turnbull, D. and Vonegat, B. *Ind. Eng. Chem.* 44(1952)
- [4] Bracishow, F. J. et. al. *J. Inst. Metals* 87(1958~59)
- [5] Tiller, W. A. and Takanashi, T. *Acta Metals* 1969
- [6] Jackson, K. A. et. al. *Crystal Growth* 1967
- [7] Уманский, Я. С. *Физическое Металловедение* 1955
- [8] 胡震祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [9] 刘国勋等, 金属学原理, 冶金工业出版社, 1979.

第三章 合金相的晶体结构

从成分上讲,合金的基本组成部分叫做组元。组元可能是纯元素,例如铜-镍合金中的铜和镍。也可以是化合物,如铁-硫化铁合金中的 FeS , 镍磷合金中的 Ni_3P 等等。由两个组元组成的合金叫做二元合金,三个组元组成的合金叫做三元合金。

固态合金中的相是合金组织的基本组成部分,它具有一定的晶体结构和性质,而且具有均匀的化学成分。从组织上看,固态合金可以由一种或数种相组成。一个合金中,相与相之间是由界面隔开的,越过界面,结构与性质都会发生突然的改变。由一种相组成的合金叫做单相合金,而由几种不同的相组成的合金叫做多相合金。不同的相具有不同的晶体结构。按照合金相中组成合金的组元原子的存在方式,合金相可以分为两大类。

如果在合金相中,组成合金的异类原子能够以不同比例均匀混合,相互作用,其晶体结构与组成合金的某一组元相同,这种合金相就叫做固溶体。如果在合金相中,组成合金的异类原子有固定的比例,而且晶体结构与组成组元均不相同,则这种合金相叫做化合物或中间相。

本章将讨论形成各种合金相的一般规律及其结构特点。

第一节 固 溶 体

与溶液相似,在由 A 、 B 两个组元组成的固溶体中,如果 A 是溶剂, B 就是溶质。固溶体与溶剂 A 的晶体结构相同。如果 A 是纯金属, B 溶入 A 后形成的固溶体(即以纯金属为基形成的固溶体)叫做第一类固溶体。如果 A 本身是一个化合物,例如 Ni_3P , 这时若有其它元素(例如钴、铁)再溶入 A , 所形成的固溶体(即以化合物为基的固溶体)叫做第二类固溶体。许多化合物可以溶解组成该化合物的组元,例如 CuZn 是个化合物,它既可以溶解铜,也可以溶解锌。这样的固溶体也叫中间相。本节着重讨论第一类固溶体。

根据溶质原子在固溶体中存在的位置,固溶体又可分为置换固溶体和间隙固溶体。当溶质原子溶入溶剂形成固溶体时,溶质原子占据溶剂原子应占的位置,即该处的溶剂原子被溶质原子所置换。这种固溶体叫做置换固溶体。如果溶质原子存在于溶剂原子间的间隙中,这样的固溶体就叫间隙固溶体。某些固溶体可能同时兼有两种形式,例如硅和锰溶入固态铁中可以形成置换固溶体,如果合金中同时含有碳、氮、硼等元素,则这些元素又可以以间隙固溶的方式溶入这个固溶体。所有这些元素都溶解在铁中,形成一个单一的固溶体。

不同溶质原子在同一溶剂中的溶解度是不同的,有的可以以任何比例相互溶解,例如镍和铜、铁和铬、金和银等。这叫做无限互溶。如果溶质在溶剂中的溶解度有一定限度则叫做有限互溶。形成的相应固溶体分别叫做无限固溶体和有限固溶体。在有限互溶的情况下,溶解度与温度有关,多数是随温度升高而增大。

固溶体的晶体结构虽然和溶剂相同,但点阵常数将发生变化。这是因为如果是置换固溶,溶剂和溶质原子半径不同;而如果是间隙固溶,溶质原子半径都大于溶剂的原子间

[illegible]
$$C = \exp(-ZE'/kT) \quad (3-1)$$
$$C = \exp(-\varepsilon'/kT) \quad (3-2)$$
$$\varepsilon' = 8\pi G r_B^3 \left(\frac{r_B - r_A}{r_A} \right)^2 \quad (3-3)$$
$$\frac{r_B - r_A}{r_A} = \sqrt{\frac{kT \ln 0.01}{-8\pi\mu r_R^3}} \approx 14\% \quad (3-4)$$

解度,溶质和溶剂间的原子半径差别可以增大;

(2) 当 G 增大时, $\frac{r_B - r_A}{r_B}$ 减小, 即在弹性模量高的金属中, 尺寸因素对于溶解度的影响变大。

达肯 (Darken) 等根据已有的固态溶解度数据, 综合考察元素的电负性与原子尺寸因素, 提出了一个预测固态溶解度的图(图 3-3), 可供参考。

这个图是以电负性为纵坐标, 以由配位数为 12 时的原子半径求得的 Δr 为横坐标。首先标出溶剂元素在坐标系中的坐标 (O)。再以 ± 0.02 电负性为长轴 (OC)、 $\Delta r = \pm 0.08$ 为短轴 (OA) 作一小椭圆。然后再用 ± 0.04 电负性为长轴 (OD)、 $\Delta r = \pm 0.15$ 为短轴 (OB) 作一大椭圆。若溶质元素的电负性-半径坐标位于小椭圆之内, 其溶解度将较大 ($>5\%$); 位于两椭圆之间则溶解度较小; 而位于大椭圆之外时, 将几乎不能溶解。

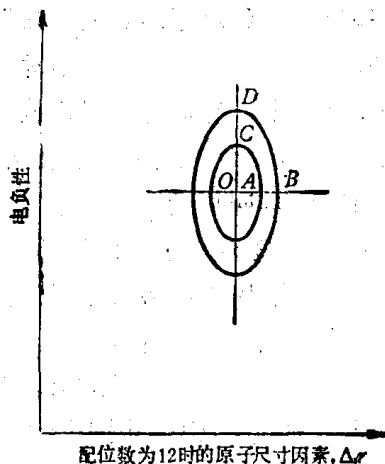


图 3-3 预测固态溶解度的图

3. 电子浓度因素

电子浓度是指合金中各组元价电子总数 e 与原子总数 a 之比 (e/a)。

实验结果表明, 锌、镓、锗、砷在一价铜中的最大固态溶解度(原子百分数)分别为 38%、20%、12% 和 7%; 而镉、铟、锡、锑在银中的最大固态溶解度分别为 42%、20%、12% 和 7%。这两组数据非常接近。可以从中看出高价元素在一价金属中的最大溶解度是随溶质元素原子价的增大而减小的。计算一下形成固溶体时的电子浓度 e/a 就会发现, 这些合金达到最大溶解度时的 e/a 都近似地等于 1.4。这一数值被视为极限电子浓度。极限电子浓度的大小与溶剂晶体结构类型有关。对一价面心立方金属, 极限电子浓度为 1.36, 而对具有体心立方结构的一价金属则为 1.48。在计算电子浓度时, 对于过渡族元素如何确定价电子数还是个有争议的问题。

还应指出, 一价金属如铜、银、金等在与周期表中高于一价的 B 副族元素形成合金时, 它们相互之间的溶解度存在着这样一个规律, 即高价元素在低价元素中的溶解度大于低价元素在高价元素中的溶解度。

4. 组元的晶体结构

只有当 A、B 两组元的晶体结构相同时才能形成无限固溶体。这从固溶体的定义即可得到解释。当形成有限固溶体时, 溶质与溶剂晶体结构相同也比不相同有利于增大溶解度。

二、间隙固溶体

A、B 二组元组成合金时, 即使其它条件都得到满足, 如果 Δr 大于 30%, 仍不易形成置换固溶体。当 Δr 增大至超过 41% 时, A、B 二组元虽然不可能形成置换固溶体, 但一旦 B 组元的原子半径接近溶剂晶体中某些间隙的半径, 就可能进入溶剂原子间的间隙而形成间隙固溶体。

由于间隙的尺寸都比较小, 能够溶入金属元素形成间隙固溶体的溶质通常只是那些原

子半径小于 0.1 nm 的元素,即氢、氧、氮、碳、硼等。它们的原子半径分别为 0.046、0.060、0.071、0.077 和 0.097 nm。这些溶质原子都较溶剂的间隙大,当它们溶入溶剂时,都会使溶剂发生点阵畸变,点阵常数增大。间隙固溶体都是有限固溶体,它们的溶解度都很小,

三、有序固溶体及固溶体的微观不均匀性

在置换固溶体和间隙固溶体中,溶质原子的分布一般是无序的,即溶质呈统计分布。但在一定条件下,它们可能局部或全部成为有序排列。这时溶质原子与溶剂原子分别占据固定位置,而且每个晶胞中溶质和溶剂原子之比都是一定的。这样的固溶体叫做有序固溶体。这种有序结构叫做超点阵。

事实上,完全无序的固溶体在自然界中是不存在的。可以认为,在热力学上处于平衡状态的无序固溶体中,溶质原子的分布在宏观上是均匀的,但从微观尺度看来,它们并不均匀。图 3-4 为固溶体中溶质原子分布示意图。图 3-4(a) 是溶质原子完全无序分布时的情况。图 3-4(b)、(c)、(d) 则为偏聚、部分有序(又叫短程有序)和完全有序(又叫长程有序)时的情况。这主要取决于同类原子(即 A-A、B-B)间的结合能 E_{AA} 与 E_{BB} 和异类原子(即 A-B)间结合能 E_{AB} 的相对大小。如果 $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$, 则溶质原子倾向于呈无序分布。如果同类原子间结合能大于异类原子间结合能,则溶质原子易呈偏聚状态。当异类原子间结合能较同类原子间结合能为大时,溶质原子就会呈部分有序排列。对于某些合金,当溶质原子浓度达到一定原子分数时呈完全有序排列。

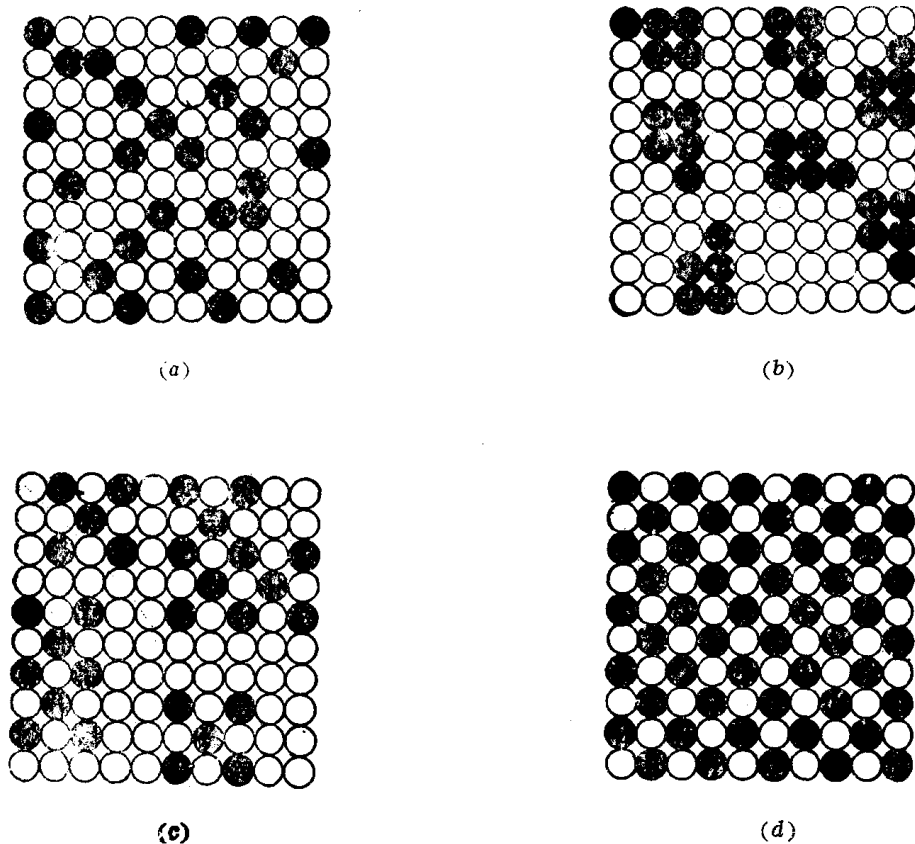


图 3-4 固溶体中溶质原子分布示意图

(a) 完全无序; (b) 偏聚; (c) 部分有序; (d) 完全有序

有序固溶体在加热到某一温度以上时,将变为无序固溶体,重新冷却到该温度以下时,又会变为有序固溶体。冷却时发生的这种转变称为有序化。固溶体有序化时,许多性能会发生突变。

第三节 中间相

中间相的成分多处在 A 在 B 中和 B 在 A 中的最大溶解度之间,因以得名。这种合金相包括化合物和以化合物为溶剂而以其中某一组元为溶质的固溶体,它的成分可在一定范围内变化。中间相常具有金属性,有时就叫做金属化合物。中间相通常可用化合物的化学分子式表示。当中间相属于固溶体时,溶质原子可以置换中间相的某一组元,例如由 A 、 B 组成的中间相, B 组元可以置换中间相中的 A 原子。中间相也可能是缺位固溶体,这时其中某一组元 B 所占据的结点空缺,这相当于 A 组元相对增多,可以看成是空位溶解在 A 、 B 组元组成的中间相中形成的固溶体。

对于目前已经研究过的中间相,可以分为主要受电负性控制的正常价化合物;以原子尺寸为主要控制因素的间隙相、间隙化合物和拓扑密堆相以及由电子浓度起主要控制作用的电子化合物。

应当指出,大多数中间相中的价电子至少有一部分可以自由地运动。这意味着大多数中间相中原子间的结合方式是金属结合与其它典型结合(离子结合、共价结合和分子结合)相混合的一种结合方式,因此它们多具有金属性。

由于中间相中各组元原子间的结合含有金属结合的成分,所以表示它们的组成的化学分子式并不符合化合物规律,如 CuZn 、 Fe_3C 、 TiC 等等。

在中间相中,不同组元的原子各占据一定的位置,呈有序排列。

一、正常价化合物

电负性差别较大的组元可能组成与离子化合物结构相同的中间相。这种化合物中组元的原子数比较符合化合价规律,所以叫做正常价化合物,但它们的组元原子间的结合往往也含有金属结合的成分。

正常价化合物的分子式一般有 AB 、 A_2B (或 AB_2)两种类型,如 MgSe 、 MnTe 、 Mg_2Si 、 Cu_2S 等等。 AB 型具有与离子化合物 NaCl 或 ZnS 相同的晶体结构; AB_2 则具有离子化合物 CaF_2 型的晶体结构,而 A_2B 则为反 CaF_2 结构。

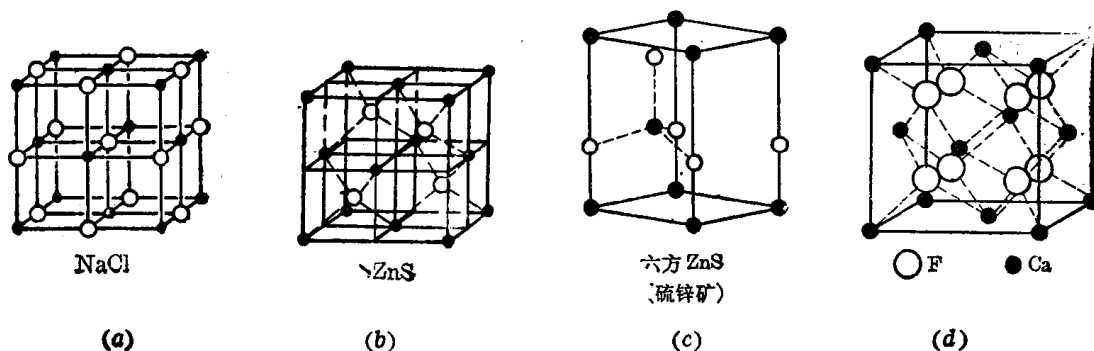


图 3-5 NaCl (a)、 ZnS (b、c)和 CaF_2 (d)的晶体结构

图 3-5(a)为 NaCl 的晶体结构,它实际上是由两个面心立方点阵叠加而成的。假设原来有两个面心立方点阵完全重合,其中一个不动,而另一个面心立方点阵的所有阵点都相对于第一个点阵平移一个矢量 r 。当 $r = 0a + 0b + \frac{1}{2}c$ (其中 $a = b = c$) 时,就得到 NaCl 的晶体结构。ZnS 有两种晶体结构,即立方 ZnS 和六方 ZnS。图 3-5(b) 为立方 ZnS 晶胞,它也是由两个面心立方点阵叠加而成,两个完全重叠的面心立方点阵中的一个相对于另一个平移了 $r = \frac{1}{4}a + \frac{1}{4}b + \frac{1}{4}c$ (其中 $a = b = c$) 的矢量。它与金刚石结构相同。图 3-5(c) 是六方 ZnS 结构。图中只画出了六方晶胞的三分之一,它实际上是由两个密排六方结构叠加而成的,其中一个相对另一个平移了 $r = 0a + 0b + \frac{1}{3}c$ 的矢量。

CaF_2 结构示于图 3-5(d)。从图中可以看出它是由一个 Ca^{++} 离子组成的面心立方点阵(设其点阵常数为 a)和一个 F^- 离子组成的简单立方点阵叠加而成。简单立方点阵的点阵常数为 $\frac{1}{2}a$ 。如果 Ca 和 F 离子的位置对换,则叫做反 CaF_2 结构。

表 3-2 给出一些正常价化合物的例子。

正常价化合物通常具有较高的硬度和脆性。

表 3-2 正常价化合物的晶体结构

NaCl 型	立方 ZnS 型	六方 ZnS 型	CaF_2 型	反 CaF_2 型
MgSe	ZnS	ZnS	PtSn_2	Mg_2Si
CaSe	MnS	MgTe	PtIn_2	Mg_2Sn
PbTe		AlN	AuAl_2	Mg_2Pb
	SiC			

二、电子化合物

电子化合物是一种主要受电子浓度控制的中间相。休姆-罗塞利 (W. Hume-Rothery) 在研究铜、银、金等典型一价金属与锌、锡、铝等 B 副族元素所组成的合金时,发现这些合金

表 3-3 几种电子化合物的电子浓度与晶体结构

电子浓度 = 21/14			电子浓度 = 21/13	电子浓度 21/12
体心立方结构	复杂立方 β -Mn 结构	密排六方结构	γ 黄铜结构	密排六方结构
CuBe	Cu_3Si	Cu_5Ge	Cu_5Zn_8	CuZn_3
CuZn		AgZn	Cu_9Al_4	Cu_3Sn
Cu_3Al	Ag_2Al	Ag_3Al	$\text{Cu}_{31}\text{Si}_8$	Cu_3Si
Cu_3In		Cu_5Sn	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	AgZn_3
Cu_5Sn	Ag_2Hg	AgCd	Ag_5Zn_8	Ag_3Sn
AgMg		Au_3In	Ag_5In_4	AuZn_3
AuZn	Au_2Al	Au_5Sn	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	Au_5Al_3
FeAl			$\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$	
CoAl	CoZn_3		$\text{Pd}_5\text{Zn}_{21}$	
NiAl				

中存在着一系列电子浓度和晶体结构有明确对应关系的中间相,如表 3-3 所示。该表表明,这些电子浓度相同的中间相具有相同的晶体结构。通常把 $e/a = 21/14 (= 3/2)$ 的中间相叫做 β 相,把 $e/a = 21/13$ 的中间相叫做 γ 相,而把 $e/a = 21/12 (= 7/4)$ 的中间相叫做 ϵ 相。

决定电子化合物晶体结构的主要因素是电子浓度,但尺寸因素及电化学因素对结构也有影响。例如 e/a 为 $21/14$ 的电子化合物,当两组元的原子半径相近时,形成密排六方结构的倾向较大;而当原子半径相差较大时,形成体心立方结构的倾向较大。

电子浓度为 $21/13$ 的电子化合物,具有复杂立方结构。因为具有这种结构的典型合金为含锌 62at% (at% 表示原子百分数) 的 γ 黄铜,因此常把它叫做 γ 黄铜结构。它的晶胞中有 52 个原子,其中包括 20 个铜原子和 32 个锌原子。可以把它看作是由图 3-6(a) 所表示的 27 个体心立方晶胞 (每个晶胞有 2 个原子) 所组成的大晶胞变来的。即将这一大晶胞中 \times 标记的原子 (图 3-6(b)) 取走,再适当调整其余原子的位置即可得到图 3-6(b) 所示的 γ 黄铜结构。该图为沿 Z 轴向下看的俯视图,各原子的 X, Y 坐标值可由图中直接读出,图中标数字均系该点的 Z 坐标值,并以大晶胞的点阵常数为单位。

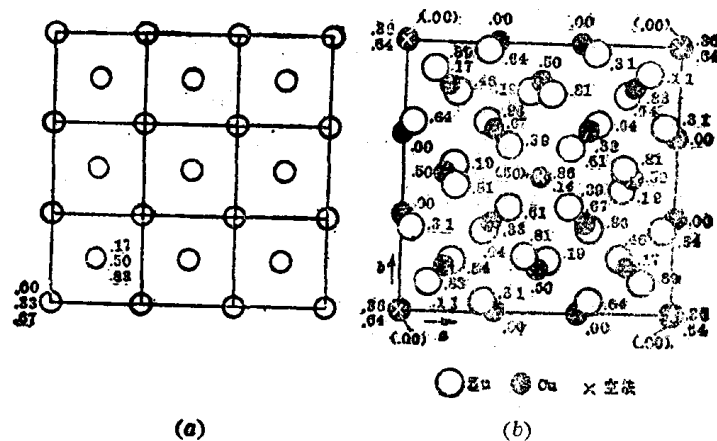


图 3-6 γ 黄铜结构

(a) 由 27 个体心立方晶胞组成的大晶胞(对比用); (b) γ 黄铜的结构

电子化合物虽然可以用化学分子式表示,但是因为它们常形成以电子化合物为基的置换固溶体或缺位固溶体,因此实际上它们的成分是在一定范围内变化的,它们的电子浓度也有一个范围。由于这种相从化学意义上来说并非化合物,所以也有人称之为电子相。

顺便指出, $21/14$ 、 $21/13$ 、 $21/12$ 等几个数值,和置换固溶体中的极限电子浓度十分接近。即同一晶体结构对应于同一电子浓度。

电子化合物中原子间结合的性质是金属结合,它们具有明显的金属特性。

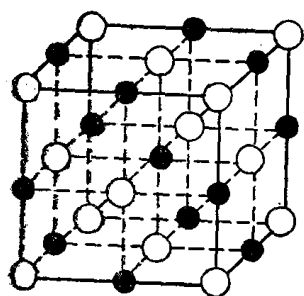
在计算电子浓度时,各元素的价电子如下:

价电子数	元 素
1	Cu, Ag, Au
2	Be, Mg, Zn, Cd, Hg
3	Ga, Al, In
4	Si, Ge, Sn, Pb
5	P, As, Bi, Sb
0	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os

三、受原子尺寸因素控制的中间相

(一) 间隙相

如果组元 A 、 B 之间的电负性差较大, 且 $\Delta r \geq 41\%$ ($r_B/r_A \leq 0.59$), 就有可能形成这种中间相。间隙相多由过渡族金属 A 和原子半径比较小的非金属元素 B 组成。在一个晶胞中, A 、 B 原子数之比为一定值, 故间隙相可用分子式表示, 它们是 AB 、 A_2B 、 A_4B 、 AB_2 。间隙相具有比较简单的晶体结构。金属原子占据结点位置, 而非金属原子则存在于金属原子间隙中。例如间隙相 VC 为面心立方结构(纯金属钒具有体心立方结构), 其中钒原子位于



○ V ● C

图 3-7 VC 晶体结构

结点上, 碳原子则位于面心立方结构的所有八面体间隙中, 因而形成 $NaCl$ 型晶体结构, 如图 3-7 所示。表 3-4 为一些间隙相的实例。

多数间隙相可以形成以它为基的固溶体, 其中包括非金属原子缺位的缺位固溶体和金属原子或非金属原子被其它元素置换的置换固溶体, 它们均有一定的成分范围。许多结构相同的间隙相能够相互溶解, 形成无限固溶体, 如 $TiC-ZrC$ 、 $TiO-VO$ 、 $TiC-NbC$ 、 $ZrC-NbC$ 、 $VC-NbC$ 等等。但是如果两种间隙相中金属原子的半径差 $\geq 15\%$ 时, 即使二者结构相同, 相互间溶解度也很小, 这也是原子尺寸因素起作用的, 例如 ZrC 与 VO 、 ZrN 与 VN 就几乎不能相溶, 因为 Zr 的原子半径比 V 大 21% 。

表 3-4 几种间隙相的晶体结构

分子式	间隙相实例	点阵类型
A_4B	Fe_4N , Mn_4N	面心立方
A_2B	Ti_2H , Zr_2H , Fe_2N , Cr_2N , V_2N , W_2C , Mo_2C , V_2C	密排六方
AB	CaC , TiC , ZrC , Vc , ZrC , VN , TiN , CrN , ZrN , TiN	面心立方
	TaH , NbH	体心立方
	Wc , MoN	简单六方
AB_2	TiH_2 , ThH_2	面心立方

间隙相具有很高的硬度和熔点, 但很脆。多数间隙相具有明显的金属性。

(二) 间隙化合物

当 A 、 B 两组元的 $\Delta r > 30\%$ 而 $< 41\%$ ($r_B/r_A \geq 0.59$) 时, 有可能形成一类叫做间隙化合物的中间相。这种中间相大多是一些过渡族金属和碳原子所形成的碳化物, 多具有复杂的晶体结构。由于碳原子也位于间隙中, 所以叫做间隙化合物。这类中间相的硬度也很高, 是钢中的重要强化相。常见的有 M_3C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 几种, 其中 M 代表金属元素。在这些间隙化合物中, 金属元素往往会被另一种金属元素的原子所置换而形成以间

隙化合物为基的固溶体。间隙化合物的实例有 Fe_3C 、 Mn_3C 、 $(\text{FeMn})_3\text{C}$ 、 $(\text{FeCr})_3\text{C}$ 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 、 $(\text{CrFeMoW})_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ 、 $(\text{NiFe})_3(\text{WMo})_3\text{C}$ 等等。

间隙化合物的晶体结构都很复杂。例如属于立方晶系的 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 的晶胞中含有 48 个 Fe 原子、48 个 W 原子和 16 个 C 原子。 Cr_{23}C_6 也属于立方晶系，它的晶胞中含有 92 个 Cr 原子和 24 个 C 原子。 Fe_3C 的晶胞中含有 12 个 Fe 原子和 4 个 C 原子，其具体结构请参阅第 5 章。

某些过渡族元素之所以易于形成间隙化合物，是因为在这些元素的原子中，*d* 壳层中的电子与满壳层相比缺额较多，易于夺取碳原子中的一部分价电子与之形成间隙化合物。

某些参考书中也常常把间隙相和间隙化合物作为同一种中间相来讨论。

(三) 拓扑密堆相

如第一章所述，在由等径刚球构成的纯金属晶体结构中，能够得到的最大配位数是 12，相应于最密堆的结构。这种结构中含有许多空隙最小的四面体间隙，不过还有不少较大的八面体间隙存在。1956 年卡斯帕 (Kasper) 首先指出：将两种大小不同的刚球组合起来，可以得到主要存在四面体间隙的晶体结构，配位数可达 12、14、15 及 16。拓扑密堆相就是合金中具有这种结构特点的相。

已经发现并已研究过的拓扑密堆相有 Cr_3Si 型相 (Cr_3Si 、 Nb_3Sn 、 Nb_3Sb 等)，拉氏 (Laves) 相 (MgCu_2 、 MgZn_2 、 MgNi_2 等)， μ 相 (Fe_7W_6 、 Fe_7Mo_6 等)，*R* 相 ($\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}$)，*P* 相 ($\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{40}\text{Mo}_{42}$)， σ 相 (FeCr 、 FeV 、 FeW 、 FeMo 、 CrCo 、 MoCo 、 WCo 等) 等等。它们都是致密度很高的相。

本章小结

合金中的相可分为固溶体和中间相两大类。二组元组成合金时，形成何种合金相，主要受电化学因素、原子尺寸因素和电子浓度因素的制约。

1. 当二组元的电负性差别较大时，可能形成正常价化合物。
2. 当电子浓度是控制因素，并达到 21/12、21/13、21/14 时，可能形成电子化合物。
3. 当尺寸因素成为主要因素时，还要看电子浓度因素与电化学因素的情况：

(1) 当二组元的原子半径差 $\Delta r < 8 \sim 15\%$ ，结构类型相同、电负性相差很小、价电子数相等时，可能形成无限固溶体。

如 $\Delta r < 15\%$ 、但结构不同，或 $15\% < \Delta r < 20\%$ ，则均可能形成有限固溶体。

(2) $30\% < \Delta r < 41\%$ ，电负性相差较大，可能形成间隙化合物。

(3) $\Delta r > 41\%$ ，电负性相差较大，可形成间隙相。

(4) $\Delta r > 41\%$ ，电负性相差不大，可形成间隙固溶体。

本章重要名词

合金相	原子尺寸因素	电化学因素
电子浓度因素	第一类固溶体	固溶体
第二类固溶体	置换固溶体	间隙固溶体

无限固溶体	有限固溶体	无序固溶体
有序固溶体	超点阵	偏聚
部分有序	完全有序	化合物
中间相	正常价化合物	间隙相
电子化合物		间隙化合物
缺位固溶体	拓扑密堆相	有序化转变

习 题

1. 试计算 γ 黄铜一个晶胞中铜和锌的原子数。
2. 银和铝都具有面心立方结构, 它们的原子半径 $r_{Ag} = 0.1441 \text{ nm}$, $r_{Al} = 0.1428 \text{ nm}$. 问它们在固态下能否无限互溶? 为什么?
3. 试分析铁和碳能形成哪些类型的合金相。
4. 求下列化合物的电子浓度:
 AuZn_3 , AgCd , Cu_5Cd_8 , Cu_5Si , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$
5. 指出间隙相与间隙固溶体、间隙相与间隙化合物以及间隙化合物与间隙固溶体的区别。
6. 试利用有关资料及椭圆定律判断下列二元系中固溶体的溶解度:
 Cu-Ni , Cu-Zn , Al-Cu , Al-Si , Cu-Sn

参 考 文 献

- [1] ASM, Heat Treating Classes, *Journal of Heat Treating*, 1979, No.12.
- [2] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980.
- [3] 余宗森等, 金属物理, 冶金工业出版社, 1982.
- [4] Barrett, C.S. and Massalski, T.B., *Structure of Metals*, 3rd rev.edi., Pergamon, 1980.
- [5] Guy, A.G., *Introduction to Material Science*, Mc Graw-Hill, 1972.
- [6] ASM. *Metal Hand book*, V. 8, 8th.edi, 1973.
- [7] Sinha, A.K., *TCP Structures of Transition Metal Alloys*, Pergamon, 1972.

第四章 二元合金相图

虽然纯金属在人类生活和生产中也获得了一定程度的应用,但它们的性能远不能满足多方面的需求。在工业中更广泛地被应用的是合金。

为了正确地对各种合金进行熔铸、锻压和热处理,必须了解它们的熔点和发生固态转变的温度,并研究它们的凝固过程和凝固后的组织。目前已测定出许多二元合金系的成分与其熔点及固态转变温度曲线,并分析了不同成分的合金在不同温度下的组织状态。合金相图就是以这些试验结果为基础而建立起来的。它是一种能够反映给定合金系中合金成分、温度与其组织状态之间关系的图形,是制订合金熔铸、锻压及热处理工艺规范的重要依据,也是分析合金组织的重要参考资料。

由于相图是在平衡条件下测定的,所以也叫平衡状态图。

本章重点介绍有关二元合金相图的基础知识和几种基本相图,并简要讨论小体积合金的凝固过程及其组织。

第一节 有关相图的基本知识

一、相律

相律是分析和使用相图的重要理论依据。在恒压条件下,其数学表达式为

$$f = C - P + 1$$

式中 C 为构成给定合金系的组元数, P 为共存的平衡相数, f 为自由度的数目,它是指给定合金系在平衡相数不变的前提下,可以独立变化的、决定合金状态的因素(包括温度和共存的各平衡相中各组元的含量)的数目。

纯金属是单元系,组元数为 1,它们在熔化及凝固过程中共存的平衡相数为 2。根据相律,此时自由度数目 $f = 1 - 2 + 1 = 0$ 。因此,恒压条件下纯金属应在恒温下平衡熔化或凝固。当温度提高或降低时,便不再是二相平衡,而只能是液相或固相单相平衡了。自由度数目最小值是零,因此,恒压下纯金属只能一相或二相平衡,不可能三相平衡。

对于二元合金, $C = 2$, 当 $f = 0$ 时, $P = 3$ 。这就是说,二元合金可以在一定条件下处于三相平衡共存状态。根据相律,二元合金二相平衡共存时,自由度数目为 1。由此可以断定,当二元合金由一个液相凝固成一个固相,或由一个固相熔化为一个液相时,在恒压条件下平衡熔化或凝固应在一定温度范围内进行。

二、合金成分表示方法

合金成分可以用重量百分数表示,也可以用原子百分数表示。如果没有特别说明,通常都是指重量百分数。假如组元 A 、 B 的原子量分别为 M_A 、 M_B , 以 a 及 b 分别表示二元合金中 A 、 B 组元的重量百分数,以 k 和 h 分别表示它们的原子百分数,则重量百分数与原子百

分数可按下列关系式进行换算：

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{M_A \cdot k}{M_A \cdot k + M_B \cdot h} & b &= \frac{M_B \cdot h}{M_A \cdot k + M_B \cdot h} \\ k &= \frac{a/M_A}{a/M_A + b/M_B} & h &= \frac{b/M_B}{a/M_A + b/M_B} \end{aligned} \right\} \quad (4-1)$$

三、二元合金相图的建立

建立相图的首要步骤是测定给定合金系中若干成分不同的合金的平衡凝固温度和固态相变温度。具体方法有热分析、金相分析、硬度测定、X射线分析、膨胀试验、电阻试验等等。这些方法都是以合金相变时发生某些物理变化为基础而选定的。为了精确地建立相图，常常需要同时采用几种不同的方法。这里只简要介绍热分析法。

合金凝固时释放的凝固潜热一般较大，用热分析法测定合金的凝固温度比较方便。采用这种方法建立二元相图的具体步骤如下：

- (1) 首先配制属于同一合金系的几种成分不同的合金。
- (2) 将这些合金熔化后，分别测出它们的冷却曲线。
- (3) 根据冷却曲线上的转折点确定各合金的凝固温度。
- (4) 将上述数据引入以温度为纵轴、成分为横轴的坐标平面中。
- (5) 连接意义相同的点，作出相应的曲线。

(6) 上述曲线将图面分隔为若干区间。这些区间分别限定了一定的成分范围和温度范围，这些区间叫做相区。通过必要的组织分析测出各相区所含的相，将它们的名称分别标注在相应的相区中，相图的建立工作即行完成。

图4-1表明了铜镍合金相图的建立过程。所配制的合金数目越多，所用金属的纯度越高，测温技术越先进，冷却速度越缓慢（一般应为 $0.5 \sim 1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ），所测得的相图越精确。

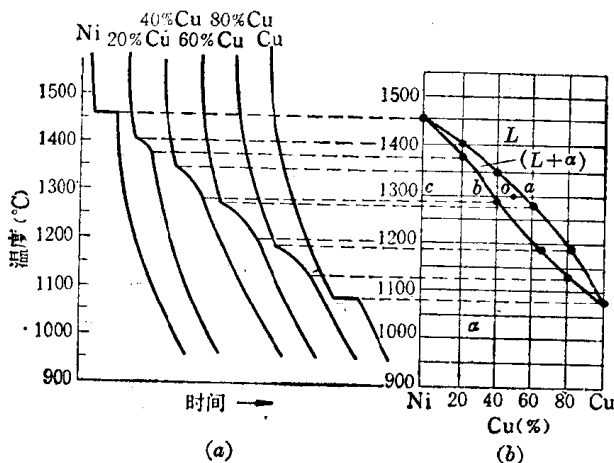


图4-1 Cu-Ni合金相图的建立

四、使用二元合金相图的基本方法

(一) 表象点

在温度轴和成分轴构成的坐标平面上，任意一点都叫做“表象点”。一个表象点的坐标值反映一个给定合金的成分和温度。在相图中，根据表象点所在的相区，便可以确定这个合金在这个温度下含有哪些相。例如图4-1(b)中，成分坐标值为50% Ni，温度坐标值为 1200°C 的表象点位于

$L + \alpha$ 二相平衡区，表明在铜镍合金系中，含 Ni 50% 的合金在 1200°C 时处于液相与固相 α 共存状态。推而广之，可以由相图查出整个合金系中所有合金在不同温度下的状态。

(二) 由相图确定给定合金的相变温度

对应给定合金的成分值作垂线，垂线与相图中各条曲线交点的温度坐标便是相应的相

变温度。例如,用这个办法可以很容易地查出,含 Ni 50% 的液态铜镍合金冷却时在 1320°C 开始凝固,在 1240°C 凝固终了。

(三) 杠杆定律

根据相律,二元合金二相平衡时只有一个自由度,因而在给定温度下这两个平衡相的成分均应为固定值,过合金表象点作水平线,使之与两侧的相区边界线相交,由交点的成分坐标即可确定这两个平衡相的成分。例如,过 0 点作水平线,与两侧相界线交点分别为 a 、 b , a 、 b 的成分坐标值便分别是含 Ni 50% 的合金在 1300°C 时液相和固相的平衡成分。

设合金重量为 W_0 , 液相重量为 W_L , 固相重量为 W_s 。液相固相重量的总和应等于合金的重量,即

$$W_s + W_L = W_0 \quad (4-2)$$

液相中所含铜的重量应为 $W_L \cdot ca$ (图 4-1(b)), 固相中所含铜的重量应为 $W_s \cdot cb$, 整个合金中所含铜的重量应为 $W_0 \cdot co$ 。液相与固相中所含铜重量的总和应是合金中所含铜的重量。由此可以写出

$$W_L \cdot ca + W_s \cdot cb = W_0 \cdot co \quad (4-3)$$

$$W_L \cdot ca + (W_0 - W_L) cb = W_0 \cdot co$$

$$W_0 (cb - co) = W_L (cb - ca)$$

$$W_0 \cdot ob = W_L \cdot ab$$

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{ob}{ab}$$

$$\frac{W_s}{W_0} = 1 - \frac{W_L}{W_0} = \frac{ao}{ab}$$

$$\frac{W_L}{W_s} = \frac{ob}{ao}$$

(4-4)

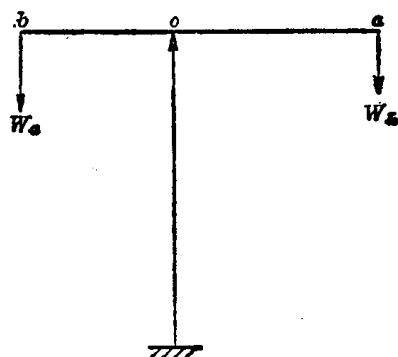


图 4-2 杠杆关系

由式(4-4)即可确定给定合金在给定温度下处于二相平衡状态时,各相所占的重量分数及它们之间的重量比。这个公式所反映的关系很象力学中的杠杆平衡(图 4-2),因此把它叫做杠杆定律或截线法则。必须指出,在合金相图中,杠杆定律只能在两相平衡的状态下使用。

第二节 匀晶相图

一、相图分析

二组元液态、固态均无限互溶的合金系的相图就是匀晶相图。这样的合金系统称匀晶系。属于匀晶系的合金系有 Cu-Mi、Nb-Ti、Cr-Mo、Sb-Bi、Au-Ag、Cd-Mg、Pt-Rh 等等。Cu-Ni 二元合金系的相图重新示于图 4-3。图中上面的曲线叫做液相线,液相线以上的相区是单一的液相区。下面的曲线叫做固相线,固相线以下是单一的 α 相区。这里的 α 就是铜镍互溶形成的置换固溶体。液相线和固相线之间的相区是液相与 α 固溶体二相平衡区。

二、匀晶转变

下面我们以含 Ni 20% 的铜镍合金为例,结合 Cu-Ni 相图分析匀晶系合金的平衡凝固过程。

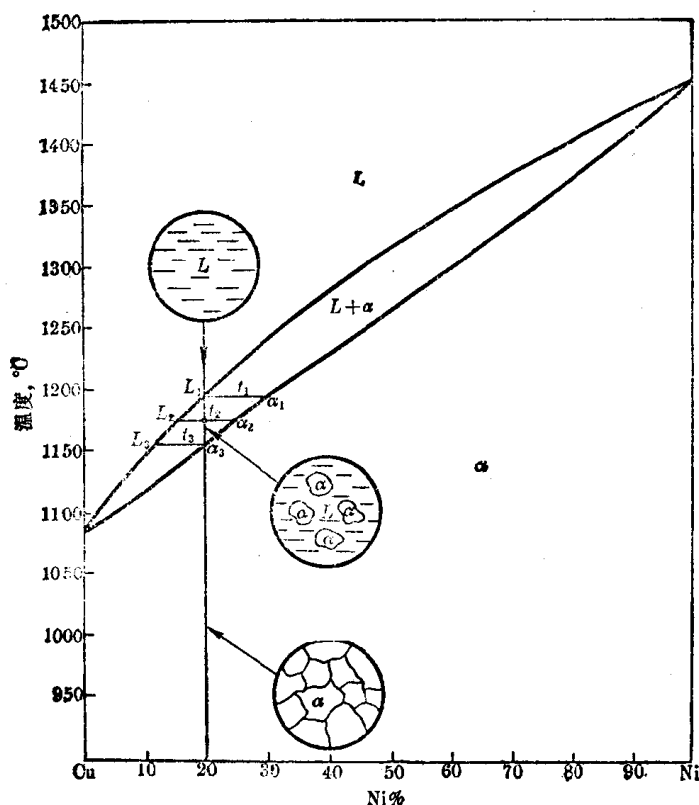


图 4-3 Cu-Ni 相图

由图 4-3 可以看出, 上述合金自高温缓慢冷却到温度 t_1 时, 应从液相中凝固出 α 固溶体。此时相平衡关系应表示为 $L_1 \xrightleftharpoons{t_1} \alpha_1$ 。图 4-3 表明, α_1 中镍含量大于 20%, 超过了合金的镍含量。运用杠杆定律, 可以求得此时 α_1 的重量分数为零。这就是说, 在温度 t_1 仅仅是刚开始凝固, 实际固相尚未形成。当温度低于 t_1 , 例如冷至 t_2 时, 便有一定重量分数的 α 凝固出来。此时相平衡关系应为 $L_2 \xrightleftharpoons{t_2} \alpha_2$ 。为了实现这种转变, 除开在 t_2 温度从液相中直接凝固出 α_2 外, 在较高温度下形成的固溶体的成分也必须调整至与 α_2 相同。与此同时, 液相成分则由 L_1 变至 L_2 。这些变化都是通过原子的扩散实现的。图 4-4 示意地表明了上述过程中铜、镍原子扩散的方向。

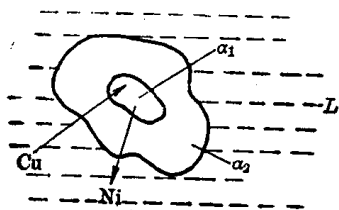


图 4-4 匀晶转变过程中原子扩散示意图

当合金冷却到温度 T_3 时, 即可得到与合金成分相同的固溶体。这种在一定温度范围内不断由液相中凝固出固溶体, 液相、固相成分都不断随温度的下降而沿液相线和固相线变化的过程就叫做匀晶转变。

和纯金属一样, 合金凝固也须经过形核和长大。由于匀晶转变时固相成分与液相不同, 所以匀晶转变形核不仅需要能量起伏, 而且还需要成分起伏。所谓成分起伏, 是指合金液体中经常存在许多与平均成分不同的小区, 这些小区的位置、范围和成分因原子的运动而不断变化的现象。 α 晶核的均匀形核位置便是那些能量起伏和成分起伏都能满足形核要求的地方。

三、匀晶系合金的不平衡凝固

在实际铸造生产中,合金在铸型中的冷却速度比较快,不可能完全按照相图所示的温度范围和成分变化规律进行凝固。也就是说,不可能实现平衡凝固,只能进行不平衡凝固。

图 4-5 示意地表明了成分为 C_0 的合金的不平衡凝固。由于冷速较快, 合金要过冷到较低温度才能开始凝固。设此温度为 t_1 , 此时固相成分为 α_1 。冷却到更低的温度 t_2 时, 若进行平衡凝固, 新形成的固相成分应为 α_2 , 原有固相的成分也应该通过原子扩散改变过来。此时, 液相与 α_1 的原子交换必须通过 α_2 , 也就是说原子不仅要在液相中完成扩散过程, 还要在固相中完成扩散过程。固相中原子扩散速度是相当慢的, 当冷却速度较快时, 这一扩散过程不能充分完成, 结果使长大中的晶核内部与其外缘成分出现差异。此时平均成分既不是 α_2 , 也不是 α_1 , 而是 α'_2 。同理, 当温度降至 t_3 时, α 固溶体的平均成分应是 α'_3 。若是平衡凝固, 当温度降到 t_4 时应该凝固完毕。在不平衡凝固的情况下, 此时固相平均成分为 α'_4 , 与合金成分不同, 凝固不可能就此结束。只有当温度降到 t_5 , 固溶体的平均成分变至与合金成分相同时, 凝固方告结束。图 4-5 中曲线 $\alpha_1\alpha'_2\alpha'_3\alpha'_4\alpha'_5$ 便是固相平均成分随温度变化的轨迹。在相图的实际应用中, 可以把它看成不平衡条件下的固相线, 它与相图上在平衡条件下测出的固相线有一定偏差。偏离程度随着冷却速度的增大而增大。

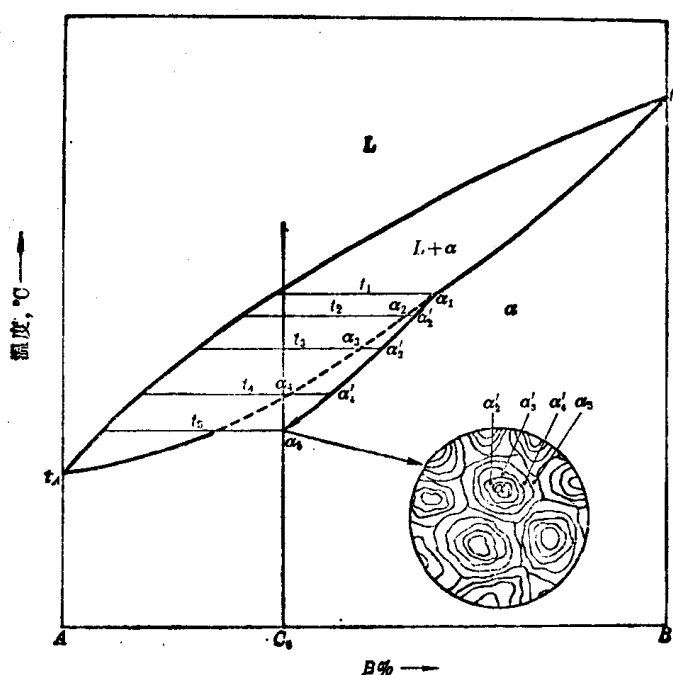


图 4-5 匀晶系合金的不平衡凝固

图 4-6(a) 是铜镍合金的铸态组织。图中 α 固溶体呈树枝状, 枝干与枝间显著的颜色差别说明它们的成分有明显差异。先凝固的枝干富镍, 不易浸蚀, 呈亮白色。后凝固的枝间贫镍, 易受浸蚀而呈暗黑色。用电子探针测量, 得到图 4-6(b) 所示的结果, 进一步证实了树枝状固溶体的枝干富镍, 枝间富铜。图中横轴表示测量距离, 纵轴表示镍、铜的含量。这种化学成分不均匀的现象, 叫做枝晶偏析或晶内偏析。

(a)

(b)

图 4-6 铜镍合金的铸造组织

(a) 铸造组织; (b) 电子探针测量结果

严重的枝晶偏析会使铸件力学性能降低, 并使合金的抗腐蚀性能下降。为了消除枝晶偏析, 一般是将铸件加热, 在低于固相线 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内长时间保温, 使偏析元素进行扩散, 以达到成分均匀化的目的。这种处理方法叫做扩散退火或均匀化退火。经扩散退火后的铜镍合金组织如图 4-7 所示。

(a)

(b)

图 4-7 铜镍合金经扩散退火后的组织

(a) 显微组织; (b) 电子探针测量结果

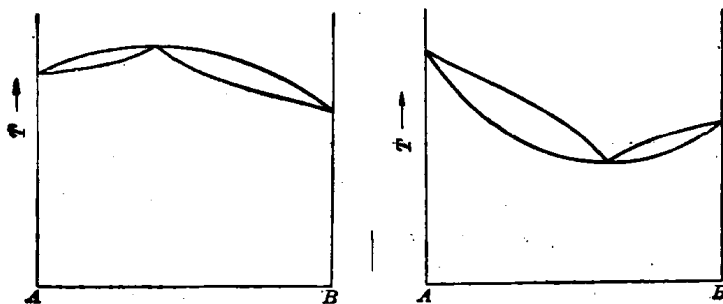


图 4-8 具有极大点及极小点的匀晶相图

四、具有极大点或极小点的匀晶相图

有些匀晶合金系的相图具有极大点或极小点, 如图 4-8 所示。成分与极大点或极小点

相对应的合金,和纯金属一样在恒温下凝固。这种合金凝固时液相、固相成分相同、减少了一个确定合金状态的变量。因此,对这种合金应用相律时须将相律公式修改为 $f = C - P$ 。

第三节 共晶相图

一、相图分析

属于共晶系的二元合金系有 Pb-Sn、Pb-Sb、Al-Si 等等。图 4-9 是 Pb-Sn 相图。图中 t_A 、 t_B 分别是纯铅和纯锡的熔点, E 点叫做共晶点, t_AE 和 t_BE 为液相线, t_AM 和 t_BN 为固相线, 水平线 MEN 叫做共晶线, MF 及 NG 分别是表明锡在 α 固溶体中的溶解度及铅在 β 固溶体中的溶解度随温度变化的曲线, 叫做溶解度曲线或固溶线。其中 α 是锡溶于铅的固溶体, β 是铅溶于锡的固溶体。

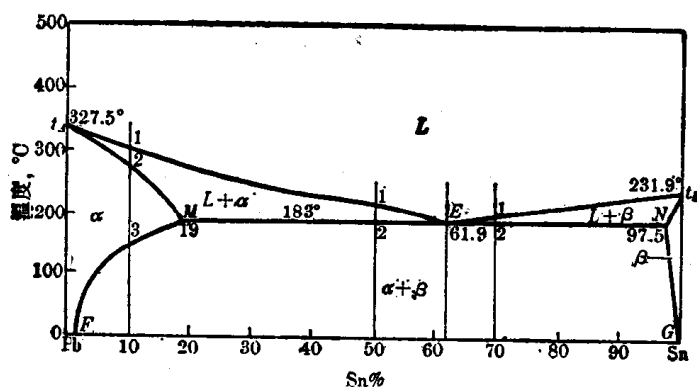
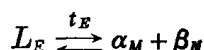


图 4-9 Pb-Sn 相图

从图 4-9 可以看出,成分与 E 点对应的合金,在较 E 点的温度坐标值略高的温度下处于单一液相状态,而在较 E 点略低的温度便处于 $\alpha + \beta$ 二相平衡状态。可见,这一合金在与 E 点对应的温度应发生液相转变为 $\alpha + \beta$ 的过程。在这一转变过程中, L 、 α 、 β 三相共存。根据相律,恒压条件下二元合金三相平衡时,自由度为零。所以这种转变过程应在恒温下进行,而且三个平衡相的成分应是固定值,用反应式表示为



这种在冷却时由一个液相变为两个固相的转变叫做共晶转变。相图中的水平线段 MEN 是一个三相共存区,合金表象点落到这条直线上便要发生共晶转变。这条水平线所对应的温度叫做共晶温度。

二、共晶系合金的平衡凝固

(一) 含锡量小于 19% 的铅锡合金

由图 4-9 可以看出,含锡 10% 的合金液体缓慢冷却到 1 点时,开始从液相中凝固出 α 固溶体。随着温度的下降, α 固溶体的重量分数不断增多,液相不断减少。它们的成分应分别沿液相线 t_AE 和固相线 t_AM 变化。合金冷到 2 点凝固完毕,形成单相 α 固溶体。这一过程与匀晶系合金的凝固过程完全相同,即以匀晶转变开始,以匀晶转变告终。

继续冷却时,在 2~3 点的温度范围内, α 固溶体不发生变化。当温度下降到 3 点以下

时,合金的表象点进入 $\alpha+\beta$ 相区,过剩的 β 固溶体从 α 固溶体中析出。随着温度的下降,这一析出过程将不断进行, α 和 β 的成分应分别沿 MF 及 NG 变化。这样析出的 β 固溶体,叫做次生的 β 固溶体,以 β_{II} 表示。

图4-10是这个合金平衡凝固过程的示意图。

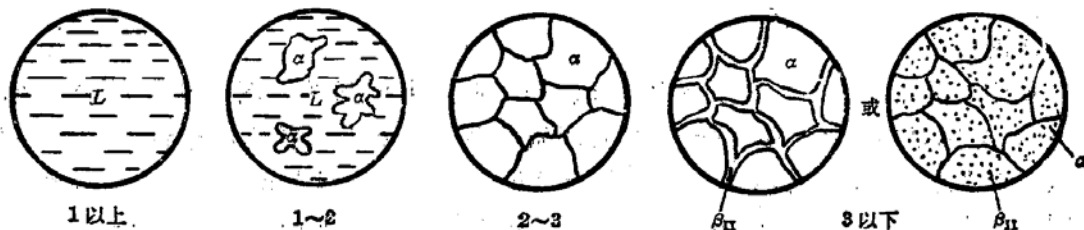
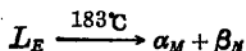


图4-10 10%Sn-Pb合金凝固过程示意图

成分位于 F 和 M 点之间($\sim 2\% < \text{Sn} < 19\%$)的所有合金,其平衡凝固过程都与上述合金相似,只是成分越靠近 F 点, β_{II} 重量分数越少。含锡量低于 F ($\text{Sn} \leq \sim 2\%$)的合金,无 β_{II} 析出。

(二) 共晶合金

含锡61.9%的铅锡合金叫做共晶合金(与图4-9中的 E 点相对应)。该合金从液态缓慢冷到 $T_E = 183^\circ\text{C}$ 时,发生共晶转变



这个转变一直在 183°C 进行,直到凝固完毕为止。这时得到的组织是 α_M 与 β_N 的混合物,叫做共晶组织或共晶体。 α 与 β 的重量百分数可由杠杆定律求得。

$$\frac{W_\alpha}{W_0} = \frac{EN}{MN} = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} = 45.4\%$$

$$\frac{W_\beta}{W_0} = 1 - 45.4\% = 54.6\%$$

继续冷却时, α 、 β 的成分分别沿 MF 和 NG 变化,并由 α 和 β 中分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。

这些次生相常与共晶体中的同类相(β 、 α)合并在一起,难以在显微镜下分辨。

图4-11是铅锡共晶合金的显微组织, α 、 β 呈片层状交替分布。其中黑色片层为 α 相,白色基体为 β 相。图4-12是该合金平衡凝固过程的示意图。

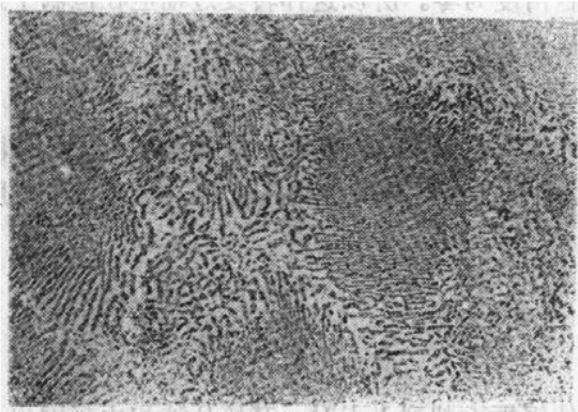


图4-11 铅锡共晶合金的显微组织 200×

(三) 亚共晶合金

成分位于图4-9中 E 点以左、 M 点以右的合金,都叫做亚共晶合金。下面以含锡50%的合金为例,说明亚共晶合金的平衡凝固过程。

从图中可以看出,该合金由液态冷却到1点时,开始凝固出 α 固溶体。在1、2点之间的温度范围内, α 固溶体的量随着温度的下降而不断增加,同时 α 和液相的成分应不断沿 t_1M 线和 t_2E 线变化。这一阶段属于匀晶转变阶段。

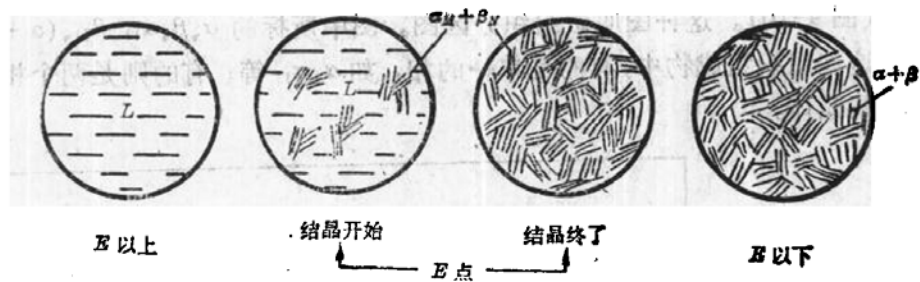


图 4-12 共晶合金凝固过程示意图

温度降至 E 点时， α 固溶体和剩余液相的成分分别到达 M 和 E 点。成分在 E 点的液相

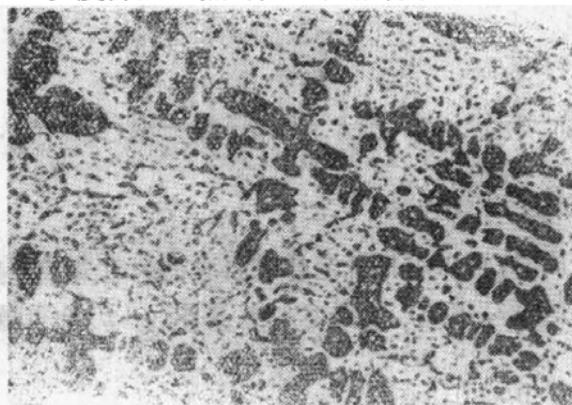


图 4-13 50%Sn-Pb 合金的显微组织 200×

发生共晶转变，直至它们全部转变为共晶组织。共晶转变前形成的 α 固溶体叫做先共晶相，也叫做初晶或初生相。亚共晶合金在共晶转变完毕后的组织应是初晶 α + 共晶体 ($\alpha + \beta$)。

在 2 点以下继续冷却时，将从 α (包括初晶和共晶体中的 α) 和共晶体内的 β 中分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。

图 4-13 是上述合金的显微组织。图中暗黑色条块状部分是初晶 α ，黑白相间的部分是共晶体， α 相内的白色颗粒为 β_{II} 。图 4-14 是亚共晶合金凝固过程示意图。

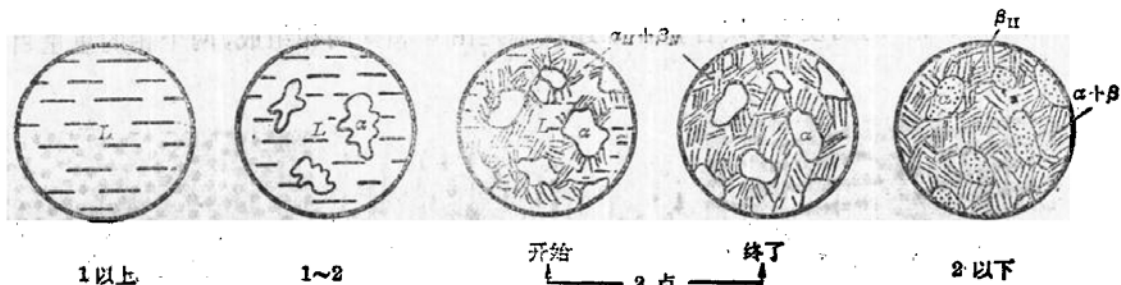


图 4-14 亚共晶合金凝固过程示意图

(四) 过共晶合金

成分位于共晶点 E 以右， N 点以左 (图 4-9) 的合金叫做过共晶合金。这类合金的平衡凝固过程和显微组织与亚共晶合金相似，所不同的是先共晶相不是 α ，而是 β 。图 4-15 是含锡 70% 的铅锡合金的显微组织。图中亮白色卵形部分为初晶 β ，其余部分为共晶体。

根据上述分析，可以将铅锡相图重新划分为若干区间，并标明处于这些区间的合金

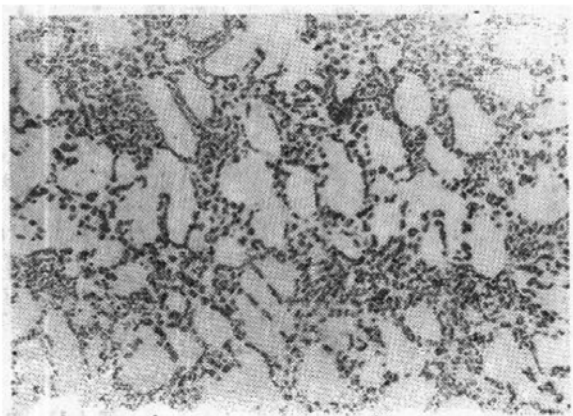


图 4-15 70%Sn-Pb 合金的显微组织 200×

的组织(图 4-16)。这种图叫做组织分区图。图中标的 α 、 β 、 α_{II} 、 β_{II} 、 $(\alpha + \beta)$ 等叫做组织组成物。这些组织组成物中,有的是单一的相,如 α 、 α_{II} 等;有的则是两个相的混合物,例如 $(\alpha + \beta)$ 共晶体。

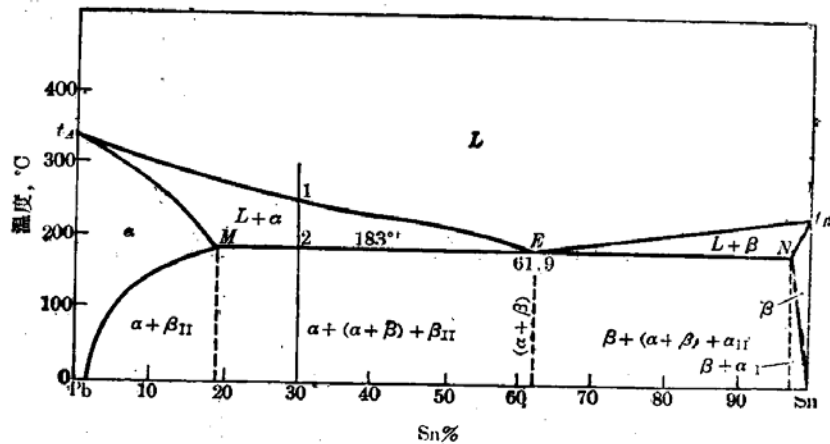


图 4-16 Pb-Sn 合金组织分区图

当合金的显微组织由两种组织组成物构成时,可以用杠杆定律求得它们的重量百分数。例如,含锡 30% 的亚共晶合金在 183°C 共晶转变结束后,初晶 α 和共晶体 $(\alpha + \beta)$ 的重量百分数分别为

$$\frac{W_{\alpha}}{W_0} = \frac{2E}{ME} = \frac{61.9 - 30}{61.9 - 19} = 74.4\%$$

$$\frac{W_{(\alpha+\beta)}}{W_0} = 1 - \frac{W_{\alpha}}{W_0} = 25.6\%$$

如果从“相”的角度看,该合金在上述状态是由 α 和 β 两相组成,两个相的重量百分数应为

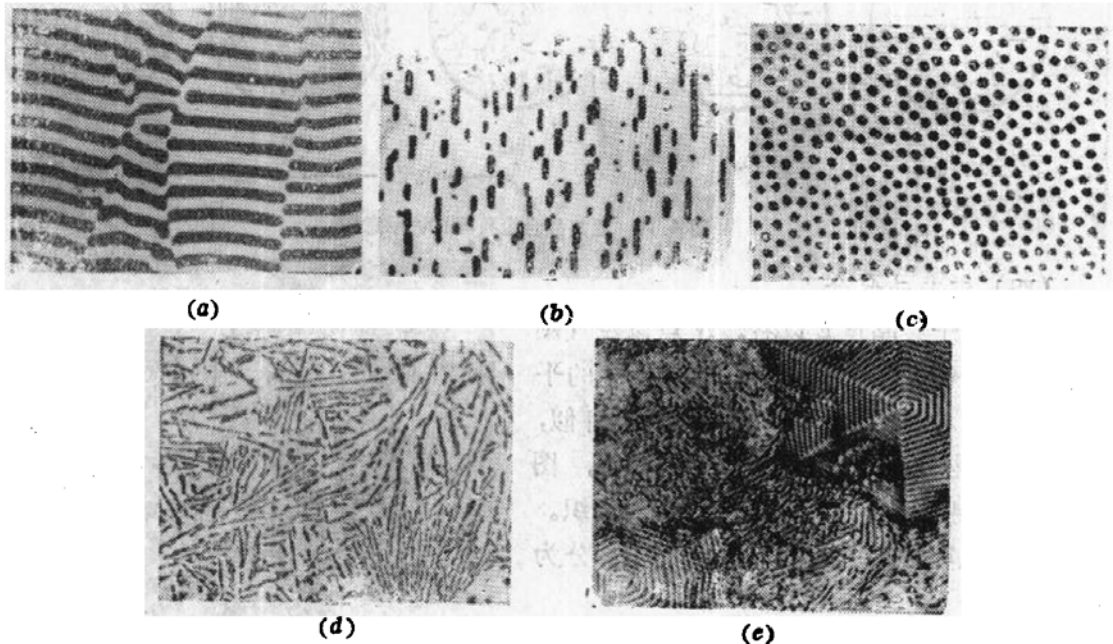


图 4-17 几种典型共晶组织形态

(a) 层片状; (b) 棒状; (c) 球状; (d) 针片状; (e) 螺旋状

$$\frac{W_{\alpha}}{W_0} = \frac{2N}{MN} = \frac{97.5-30}{97.5-19} = 86\%$$

$$\frac{W_{\beta}}{W_0} = 1 - \frac{W_{\alpha}}{W_0} = 14\%$$

三、共晶组织和初晶的形貌

(一) 共晶组织的形貌

共晶组织的形貌可以说是千姿百态。按组成相的形态和分布特征, 可将它们分为层片状、棒状(条状或纤维状)、球状(短棒状)、针片状、螺旋状等, 如图 4-17 所示。图 4-18 是三种常见共晶组织的立体模型。

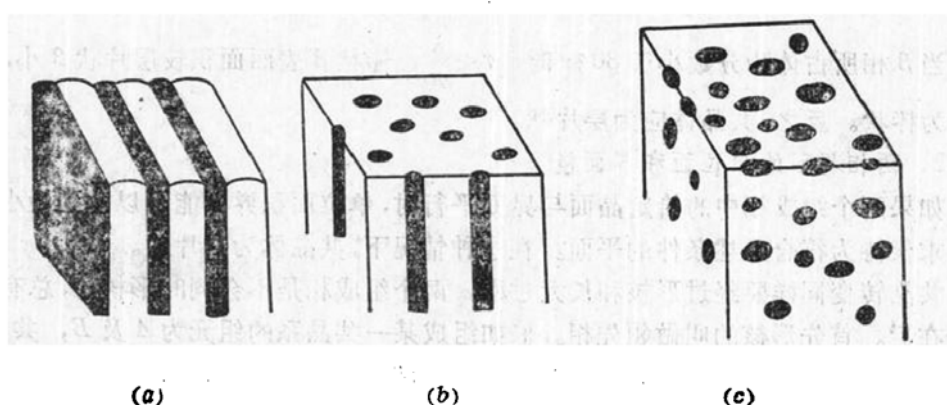


图 4-18 几种共晶组织的立体模型

(a) 片状; (b) 棒状; (c) 短棒状

层片状共晶体中, 两相呈片状交替排列。棒状共晶体中, 一个相连续地构成基体, 另一相呈棒状嵌于其中。球状(短棒状)共晶体的特点是一相呈球状或短棒状分散在另一相构成的基体中。针片状共晶体中的针片并非孤立的片。而是在一定范围内互相连接呈树枝状的整体(图 4-19), Fe-C、Al-Si 等合金中的共晶体都具有此种形貌。螺旋状共晶实际是层片状共晶的一种变态。

共晶组织的形貌受到多种因素的影响。共晶体中两个组成相的本质是影响其形貌的主要因素。凝固时液-固界面微观粗糙的相一般为金属相, 液-固界面微观光滑的相一般为非金属相, 据此可将共晶体区分为金属-金属型、金属-非金属型和非金属-非金属型。

金属-金属型共晶体大多为层片状或棒状。具体形貌决定于两个因素:

1. 两组成相的体积分数

从热力学角度看, 共晶体中两组成相的形态和分布, 应尽量使它们的界面面积减小, 从而使界面能减小。在体积相同的条件下, 棒状物体的表面面积好象比片状小, 但仔细观察图 4-18, 可以发现片层分裂成棒后, 有时反而会增加一些周界。例如图 4-18(a)、(b) 中, 假定两个共晶体都是边长为 a 的立方体, 黑色部分为 β 相。设 β 相片层间距及棒的中心距均为

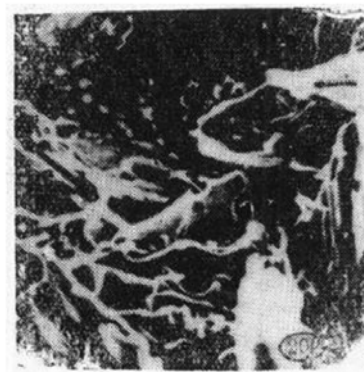


图 4-19 针状共晶体的空间形态

λ , 圆棒半径为 r 。上述共晶体中 β 圆棒总数应为 $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$, 圆棒表面总面积应为 $2\pi r a \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2$ 。
 β 片层总数应为 $\frac{a}{\lambda}$, β 片层表面总面积应为 $2a^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)$ 。当两种形貌不同的共晶体中 $\alpha-\beta$ 界面面积相等时,

$$2\pi r a \left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 = 2a^2 \left(\frac{a}{\lambda}\right)$$

$$r = \frac{\lambda}{\pi}$$

此时, β 相所占体积分数为

$$\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 \pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2 a / a^3 = \frac{1}{\pi} \approx 30\%$$

当 β 相所占体积分数小于 30% 时, $r < \frac{\lambda}{\pi}$, 棒状 β 表面面积较层片状 β 小, 此时共晶体应为棒状。反之, 共晶体应为层片状。

2. 两相界面的单位面积界面能

如果两个组成相中的给定晶面与界面平行时, 单位面积界面能可以达到最小值, 其界面将力求保持为符合上述条件的平面。在这种情况下, 共晶体为层片状。

共晶转变同样要经过形核和长大过程。两个组成相是不会同时形核的, 总有一个在先, 一个在后。首先形核的叫做领先相。假如组成某一共晶系的组元为 A 及 B , 共晶体的组成相是 α 和 β (α 和 β 分别是以 A 和 B 为溶剂的固溶体)。如果领先相是 α , 由于 α 中 B 组元含量较低, 在它形核之后, 其附近的液相将富集 B 组元。这就给 β 相的形核在成分上创造了条件。而 β 相晶核的形成又会促进 α 形核……。这些晶核长大后就形成了 α, β 交替相间的层片状或棒状共晶体 (图 4-20(a))。进一步的研究证明, 层片状共晶体中的片并不是各自孤立的, α 片与 α 片、 β 片与 β 片常分别以“搭桥”的方式互相联系, 形成整体, 如图 4-20(b) 所示。

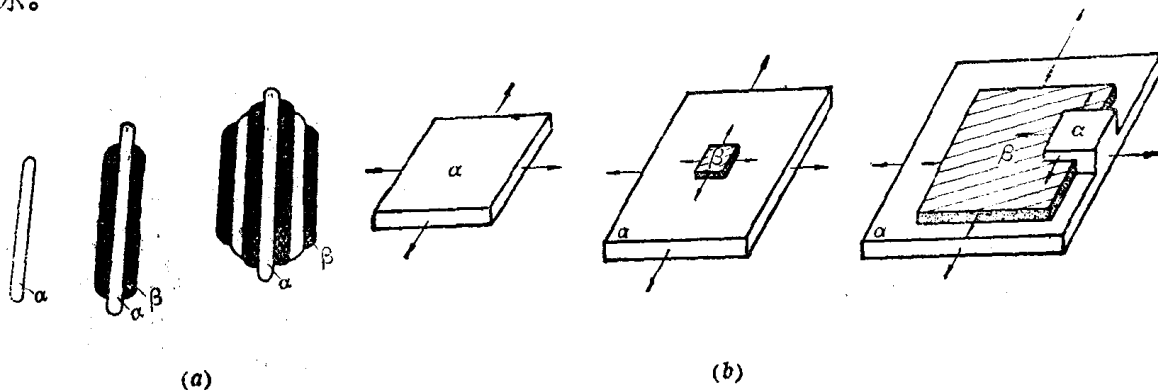


图 4-20 层片状共晶体的形核示意图
 (a) 层片的形成; (b) 片间搭桥

金属-金属型共晶体中, 两个组成相的液-固界面都是微观粗糙的。晶核长大时界面推移的方向主要决定于散热方向和液相中原子的扩散。 α 和 β 晶核长大时, 将分别向液相中排出 B 和 A 组元, 随后, 它们将分别向相邻的 β 和 α 相前沿扩散 (图 4-21), 为对方的长大创造条件。可见共晶体中两组成相的长大也是互相制约、互相促进的。

金属-非金属型共晶体常具有复杂形态,表现为树枝状或针片状。前已谈及,共晶体中的针片不是孤立的,这些共晶体基本上可以统归之于树枝状。形成这种形貌的原因,可能是由于非金属相长大时的强烈各向异性。以铝硅合金为例,铝硅共晶体中的硅易于长成以 $\{111\}$ 晶面族为界面的薄带,因而形成辐射状或花朵状。树枝状共晶形成的另一可能原因是金属相与非金属相长大时的动态过冷度有明显差异。非金属相前沿必须有较大过冷度才能向前长大,因而金属相将超前长大,并可能在液相中向任意方向发展,结果迫使滞后的非金属相分枝化。

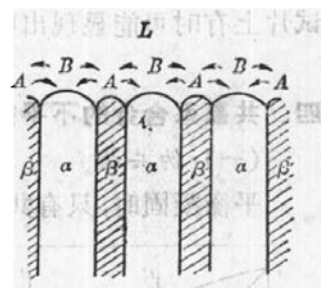
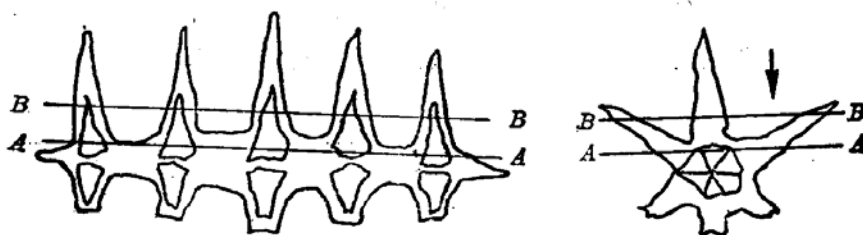


图 4-21 层片状共晶前沿液相中原子扩散示意图

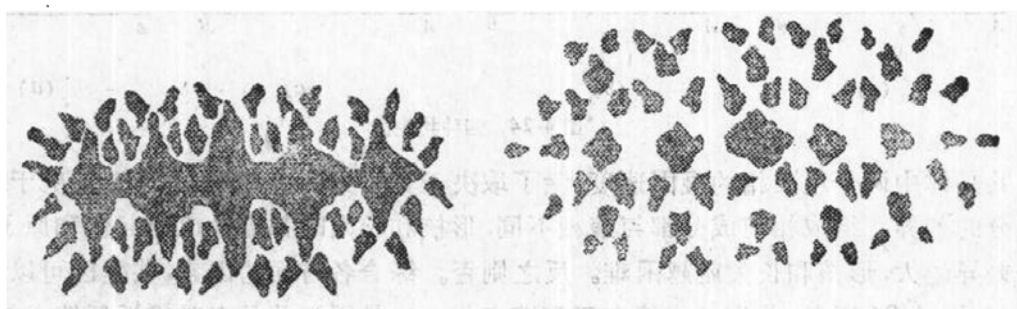
并不是所有金属-非金属型共晶体都具有复杂形态,例如 Al-Bi、Al-NiAl₃ 等共晶体便是层片状或棒状。应该说,对共晶组织形成机制的认识还不够清楚。

在金属-非金属型共晶合金中加入少量第三组元,有时会使共晶组织发生很大变化,例如 Al-Si 合金中加入少量钠盐,可使硅晶体分枝增多而且细化;在铸铁中加入少量镁和稀土元素,可使石墨不再分枝而成球状。这种处理方法称为变质处理。

有关非金属-非金属型共晶体的形态问题,目前还缺乏深入的研究。



(a)



(b)

(c)

图 4-22 树枝晶截面示意图

(a) 树枝晶; (b) A-A 截面(截过枝晶的主轴); (c) B-B 截面(截过枝晶的分枝)

(二) 初晶组织的形态

初晶的形态主要决定于其液-固界面的微观结构。具有微观粗糙界面的金属型初晶,长大时各向异性表现不明显,一般呈树枝状。具有微观光滑界面的非金属初晶,长大时各向异性表现比较强烈,常形成规则的多面体。

图 4-22 表示从不同方向上截取的树枝晶截面。可以看出,由于截取方向不同,在金相

试片上有时可能显现出明显的树枝状,有时则表现为孤立的卵形。

四、共晶系合金的不平衡凝固

(一) 伪共晶

平衡凝固时,只有共晶成分的液相才能发生共晶转变,任何偏离这一成分的合金,平衡凝固后都不能获得百分之百的共晶组织。然而在不平衡凝固的条件下,成分在共晶点附近的亚共晶合金或过共晶合金,凝固后的组织却可能全部是共晶体。这种非共晶成分的共晶组织,叫做伪共晶。

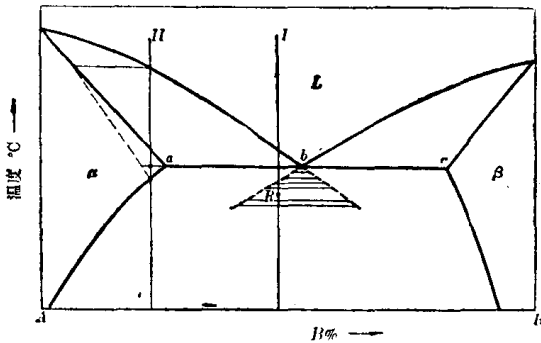


图 4-23 共晶系合金的不平衡凝固

从形式上看,当合金液体过冷到两条液相线的延长线所包围的影线区(图 4-23)时,便可以得到共晶组织。因为这时合金液体对于 α 和 β 都是过饱和的,所以既可以凝固出 α ,又可以凝固出 β 。图中影线区叫做共生区。事实证明,并不是越靠近共晶成分的合金,越容易得到百分之百的共晶组织。如果两个相的凝固速度相差很大,即使是共晶合金,凝固较快的相也可能成为先共晶相,从而获得亚共晶组织或过共晶组织。

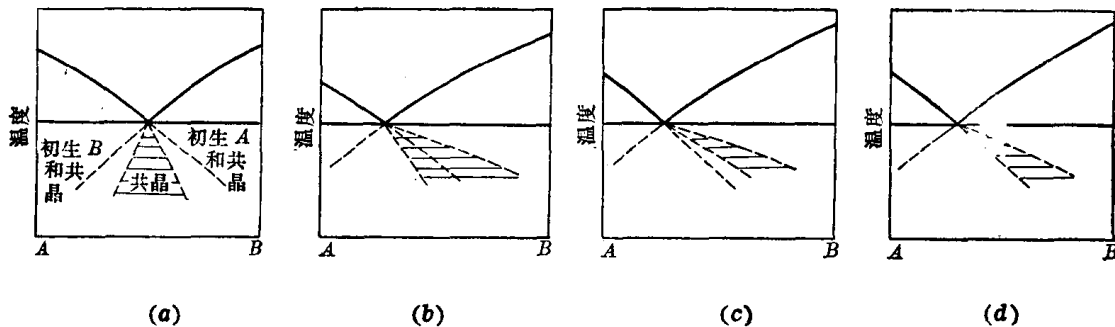


图 4-24 四种共生区

共晶体中两个组成相的凝固速度,除了取决于其本身固有的特点外,还取决于它们与液相成分的差异。组成相的成分都与液相不同,形核和长大时都需要成分起伏和原子的扩散。成分差异越大,形核和长大就越困难。反之则否。综合各方面的因素,共生区可以有不同的形式,如图 4-24 所示,共生区常偏向于高熔点相。这是因为共晶点常靠近低熔点相,因而低熔点相与液相的成分差异较小,凝固较快。

共生区在相图中的位置,对说明合金中出现的不平衡组织很有帮助。例如铝硅合金系中,共晶合金在快冷条件下凝固后会得到亚共晶组织,其原因可从图 4-25 得到说明。图中共生区偏向硅侧,共晶成分过冷液体的表象点 a 落不到共生区,只有先结晶出 α 相,使液相成分移至 b 点,才能发生共晶转变。其结果好象是共晶点向右移动,使共晶合金变成了亚共晶合金。

(二) 因晶内偏析而形成的不平衡共晶体

由图 4-23 可以看出,合金 II 在不平衡凝固时,不但冷到平衡固相线上不能结束凝固,

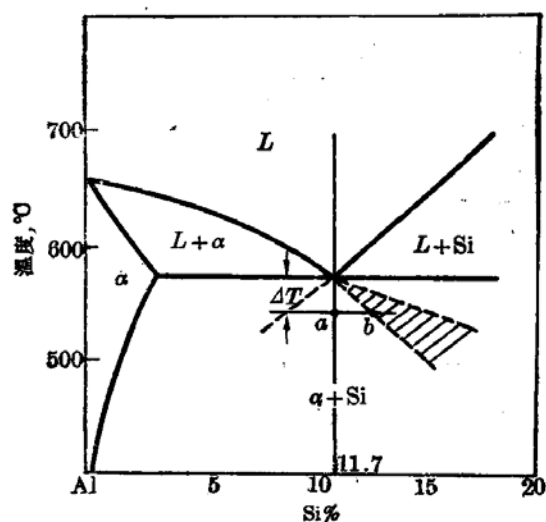


图 4-25 Al-Si 合金系的共生区

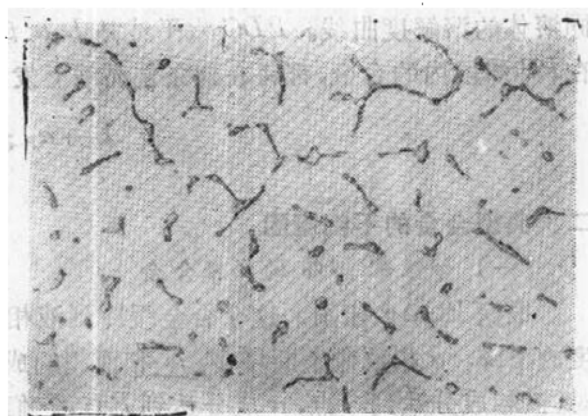


图 4-26 4%Cu-Al 铸造合金中的离异共晶, 晶界上的相为 Al_2Cu 200×

甚至冷到共晶温度以下, 也会有少量液相残留下来, 有些液相将发生共晶转变, 形成不平衡共晶组织。

(三) 离异共晶

当合金中共晶组织所占体积分数很少, 先共晶相所占体积分数很大时, 共晶组织中与先共晶相相同的组成相就会依附先共晶相长大, 把另一组成相孤立出来。共晶组织数量较少时它们常位于先共晶相的晶界, 结果就形成了以先共晶相为基体, 另一组成相连续地或断续地包围先共晶相晶粒的组织(图 4-26)。这种两相分离的共晶组织叫做离异共晶。

第四节 包晶相图

一、相图分析

Pt-Ag、Sn-Ag、Cd-Hg、Cu-Zn、Cu-Sn 等许多合金系都具有包晶转变。Pt-Ag 合金相图是一种比较简单的包晶相图(图 4-27)。

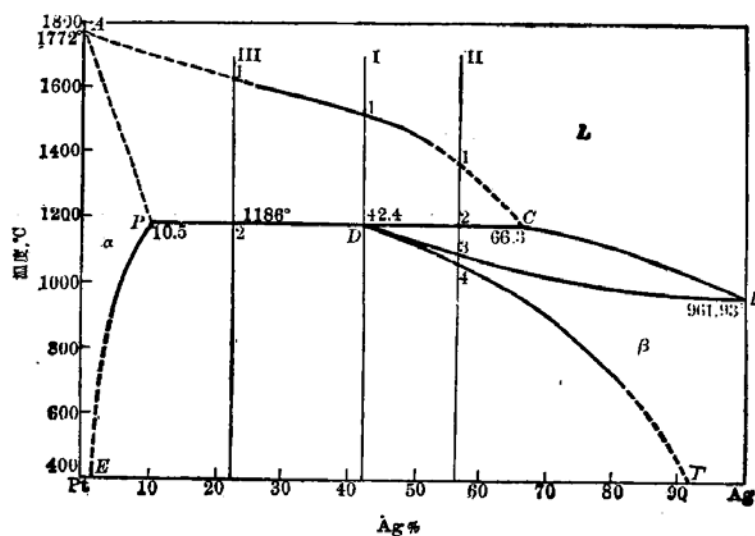
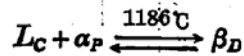


图 4-27 Pt-Ag 相图

图 4-27 中 ACB 是液相线, $APDB$ 是固相线, PE 和 DF 分别是溶剂为铂和银的 α 、 β 固溶体的溶解度曲线。 PDC 水平线是 L 、 α 、 β 三相平衡区, 叫做包晶线。冷却时, 表象点落在 PC 线段内的合金, 都将在这条包晶线上发生包晶转变, 用反应式表示为



二、典型合金的平衡凝固

(一) 含银 42.4% 的铂银合金

根据 Pt-Ag 相图, 这个合金缓冷到液相线时(1 点) 开始发生匀晶转变 $L \rightarrow \alpha$ 。随着温度的下降, α 相数量不断增多, α 和液相的成分分别沿 AP 和 AC 变化。温度降到 1186°C 时, 液相成分达到 C 点, α 成分达到 P 点, 它们的重量百分数分别为

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{PD}{PC} = \frac{42.4 - 10.5}{66.3 - 10.5} = 57.1\%$$

$$\frac{W_\alpha}{W_0} = 1 - \frac{W_L}{W_0} = 42.9\%$$

此时, 成分为 C 的液相和成分为 P 的 α 固溶体通过包晶转变形成成分为 D 的 β 固溶体。该成分的合金在包晶转变结束后, 液相和 α 相恰好全部消失, 只留下单一的 β 固溶体。继续

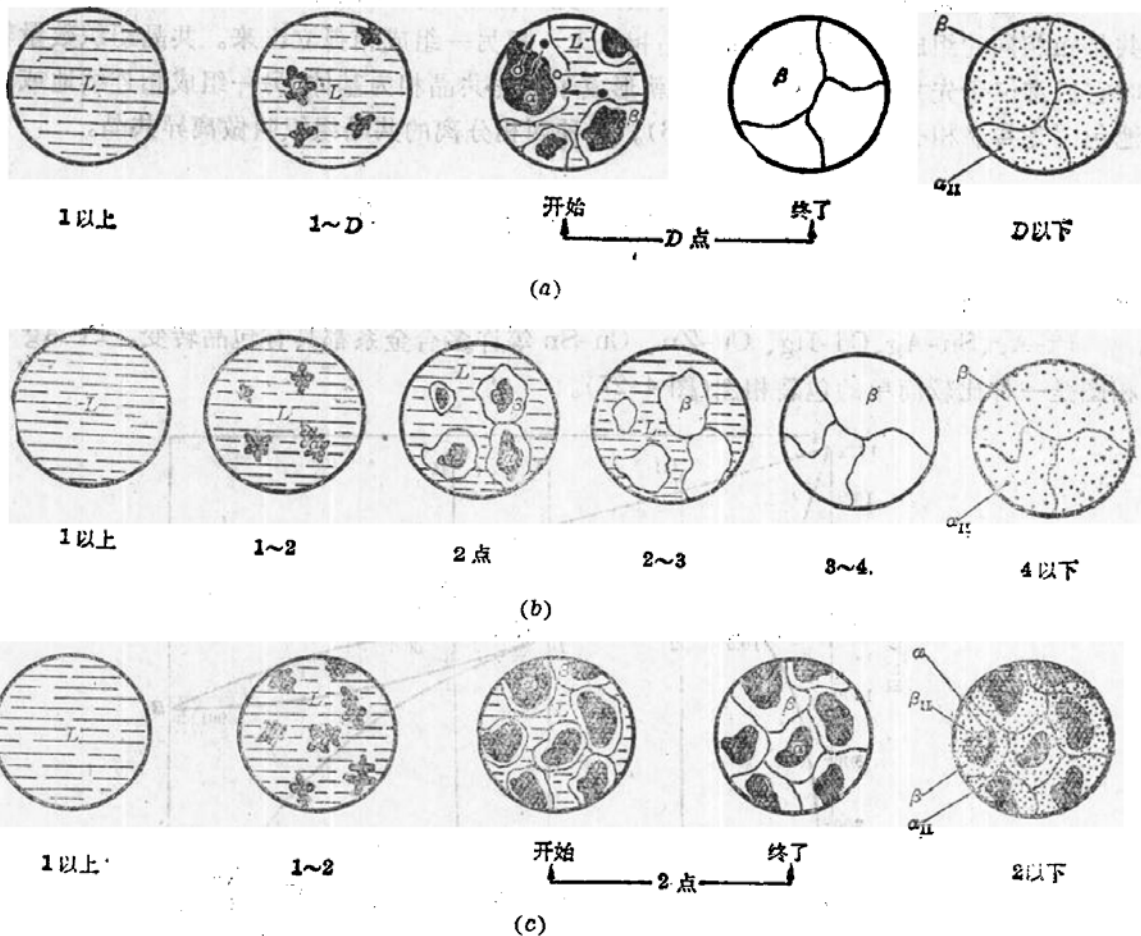


图 4-28 包晶系三种合金平衡凝固示意图

(a) 合金 I; (b) 合金 II; (c) 合金 III

缓慢冷却时, 将从 β 中析出 α_{II} 。图4-28(a)示意地表明了这个合金的平衡凝固过程。

在包晶转变过程中, β 相在 α 与液相的界面上形核长大, 包围 α 相, 并逐渐使之消失(图4-28(a)), 所以这种转变被称为包晶转变。在铂-银合金系中, β 相的含银量低于液相而高于 α 。在 β 的长大过程中, α 中的铂原子须向 β 及液相中扩散, 液相中的银原子须向 β 及 α 中扩散。

(二) 42.4% < Ag < 66.3% 的铂-银合金

如图4-27所示, 这个合金在1~2点之间发生匀晶转变($L \rightarrow \alpha$)。冷到1186°C时, 液相和 α 的成分分别达到C点和P点, 于是发生包晶转变。这个合金在包晶转变开始时, 液相的重量百分数比前面所讨论的合金高, 因而包晶转变结束后, 除 β 相外还应有剩余的液相。继续缓慢冷却时, 在2~3点之间发生匀晶转变 $L \rightarrow \beta$ 。在3~4点之间合金组织保持为单相 β 。冷至4点以下将由 β 中析出 α_{II} 。上述全部过程示于图4-28(b)。

(三) 10.5% < Ag < 42.4% 的铂-银合金

这个合金在图4-27所示的1~2点之间发生匀晶转变。冷到1186°C也发生包晶转变。由于在包晶转变开始时, α 相的重量百分数比前面讨论过的第一个合金高, 所以包晶转变结束后 α 相有剩余。继续冷却时, α 和 β 分别析出 β_{II} 和 α_{II} 。图4-28(c)是这个合金平衡凝固过程的示意图。

三、不平衡条件下的包晶转变

包晶转变时, β 相通常包围在 α 相的外面。在 β 相的长大过程中, α 相和液相的原子不能直接交换, 必须通过固相 β 进行传递。原子在固体中的扩散速度一般较慢, 因此包晶转变速度通常是相当缓慢的。在实际铸造条件下, 液体在铸型中的冷却速度比较快, 这就使得上述扩散过程不能充分完成, 使本应消失的 α 相部分地保留下来。

如果包晶转变温度很高(例如铁碳合金), 原子扩散较快, 则包晶转变有可能彻底完成。

和共晶系一样, 在包晶系中, 一些本来不应该发生包晶转变的合金(例如含银小于10.5%的铂-银合金), 由于匀晶转变时发生晶内偏析, 冷到包晶转变温度以下仍有残留的液相, 也可能发生包晶转变, 形成一些不应出现的 β 相。

包晶转变产生的不平衡组织, 可采用长时间的扩散退火来减少或消除。

第五节 其它类型的二元合金相图

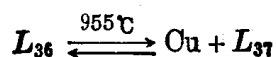
一、其它类型的恒温转变

(一) 熔晶转变

图4-29是铜-锰相图。图中右上角的水平线表明, 含锰量大约在74%至87%之间的铜-锰合金, 在1008°C发生 $\delta \rightleftharpoons \gamma + L$ 三相平衡转变。这种转变叫做熔晶转变。

(二) 偏晶转变

偏晶转变是在一定温度下, 由一个一定成分的液相 L_1 , 凝固出一个一定成分的固相, 并分解出另一个一定成分的液相 L_2 的过程。铜-铅合金系中存在偏晶转变(图4-30), 其反应式为



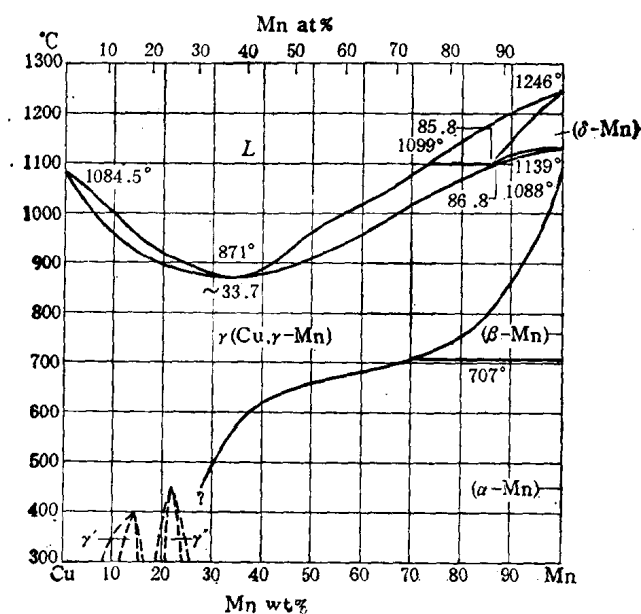


图 4-29 Cu-Mn 相图

(三) 合晶转变

合晶转变是由两个一定成分的液相 L_1, L_2 互相作用, 形成一个一定成分的固相 β_0 的恒温转变。可以记为 $L_1 + L_2 \xrightarrow{T_0} \beta_0$ 。Na-Zn 合金发生此种转变。

(四) 共析转变

一定成分的固相, 在一定温度下分解为另外两个一定成分固相的过程, 叫做共析转变。其反应式为

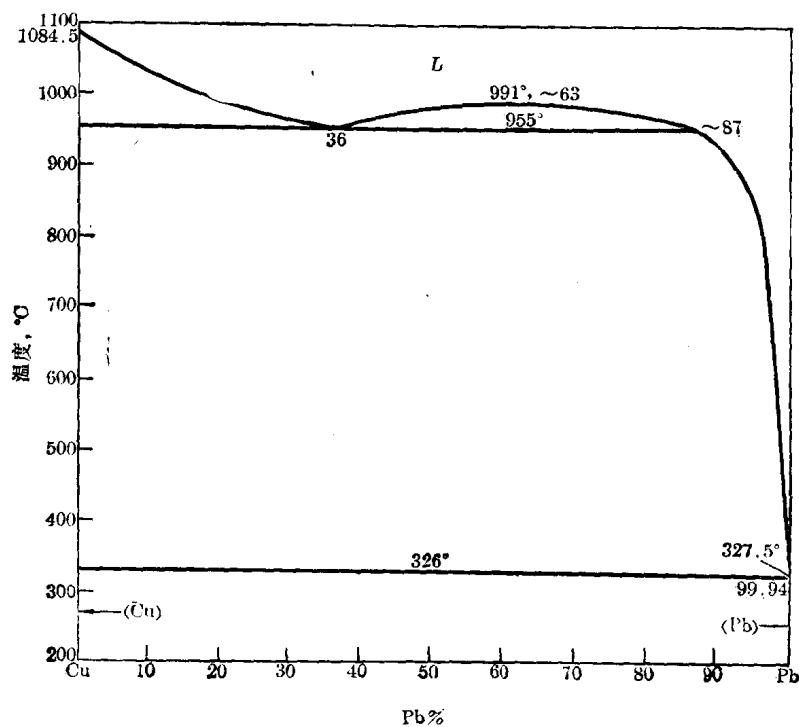
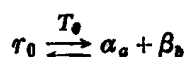


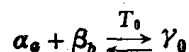
图 4-30 Cu-Pb 相图



这种转变与共晶转变相似,所不同的只是反应相不是液相,而是固相。

(五) 包析转变

包析转变是两个一定成分的固相,转变为一个新的一定成分的固相的恒温过程。它与包晶转变的差别是反应相中没有液相,只有固相。其反应式为



二、组元间形成中间相的相图

(一) 两组元形成稳定化合物的相图

所谓稳定化合物,是指具有一定熔点,在熔点以下不发生分解的化合物。镁和硅形成稳定化合物 Mg_2Si , 镁硅相图是这类相图的一个典型(图 4-31)。相图中部的垂线是 Mg_2Si 单相区,这条垂线把整个相图划分成两部分。如果把 Mg_2Si 看成一个组元,则可以把镁硅相图看成是由 $Mg-Mg_2Si$ 和 Mg_2Si-Si 等两个共晶相图并列而成。

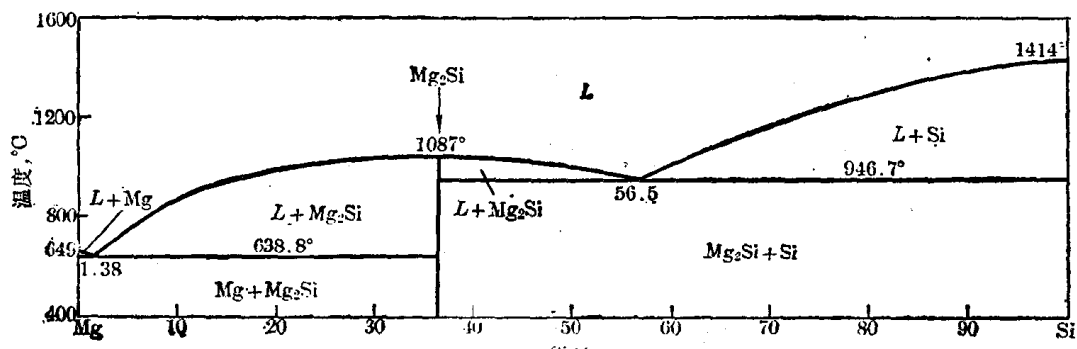


图 4-31 Mg-Si 相图

如果稳定化合物可以溶解其组成元素,构成以化合物为溶剂的固溶体,则相图中部的垂线将变为有宽度的相区。

(二) 两组元形成不稳定化合物的相图

加热至一定温度即发生分解的化合物属于不稳定化合物。

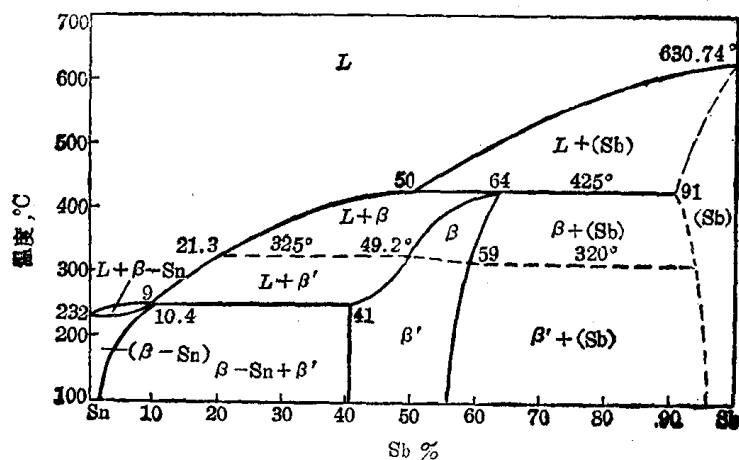


图 4-32 Sn-Sb 相图

组元间形成不稳定化合物时,不能将整个相图截然分开。当化合物不能溶解其组成元素时,这个中间相的相区为一条垂线。如果它能作为溶剂溶解其组成元素,则这个相区将具有一定成分范围(图 4-32)。

仔细观察图 4-31 及 4-32 可以发现,当组元间形成化合物时,不论它是否稳定,相图中都会出现基本相图的横向拼合。由图 4-29 可以发现,相图中还会出现基本相图的纵向搭接。这表明这样的合金系中有些合金会在加热和冷却时发生固态相变。组元间既形成化合物,又存在各种固态相变的合金系,其相图更加复杂。不过,不管它多么复杂,总不外乎是由一些基本相图组合而成。

第六节 二元相图热力学初步

热力学是相图的理论基础。随着计算技术的发展,已可利用现有的热力学数据计算出二元相图。学习一点相图热力学,将有助于对相图的理解和使用。

一、二元溶体的自由焓-成分曲线

物理化学中讲过一种完全遵守拉乌尔定律的理想溶体。形成理想溶体时没有热效应,因而焓的增量 $\Delta H_m = 0$,但熵有增值,这个熵增值主要是排列熵(组态熵)。

设 1 摩尔二元溶体中组元 A、B 的原子数分别为 N_A 、 N_B ,用 N_0 代表 A、B 原子的总和,在这个溶体中 A、B 原子的相对位置可以以多种方式变换,在不考虑空位的条件下,可能排列方式的总数为

$$\omega_s = N_0! / N_A! N_B! \quad (4-5)$$

根据统计热力学,排列熵应为

$$\Delta S_m = k \ln \omega_s = k \ln (N_0! / N_A! N_B!)$$

式中 k 为玻兹曼常数。

用斯特令近似公式 $\ln N! = N \ln N - N$ 将上式简化,则

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= -N_0 k \left(\frac{N_A}{N_0} \ln \frac{N_A}{N_0} + \frac{N_B}{N_0} \ln \frac{N_B}{N_0} \right) \\ &= -R \ln (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \end{aligned}$$

式中 R 为气体常数, X_A 、 X_B 分别为组元 A、B 的原子分数。

溶体的自由焓 G_m 可表达为

$$G_m = X_A G_A + X_B G_B + \Delta H_m + T \Delta S_m$$

理想溶体的自由焓应为

$$G_m^I = X_A G_A + X_B G_B - RT \ln (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (4-6)$$

式(4-6)表明,理想溶体的自由焓-成分曲线应如图 4-33(b) 所示。

实际溶体一般不完全遵守拉乌尔定律,溶质溶解时有热效应。具有吸热效应的溶体 $\Delta H_m > 0$ 。具有放热效应的溶体 $\Delta H_m < 0$ 。这些溶体中排列熵 ΔS_m 与理想溶体相同。由式(4-6)可以断定, $\Delta H_m < 0$ 的溶体,同样具有下凹的自由焓-成分曲线(图 4-33(a))。至于 $\Delta H_m > 0$ 的溶体,其自由焓-成分曲线中也会有下凹区段,如图 4-33(c) 所示。

二、公切线法则

讨论相平衡问题时,必须了解构成合金的组元在各相中的化学位。

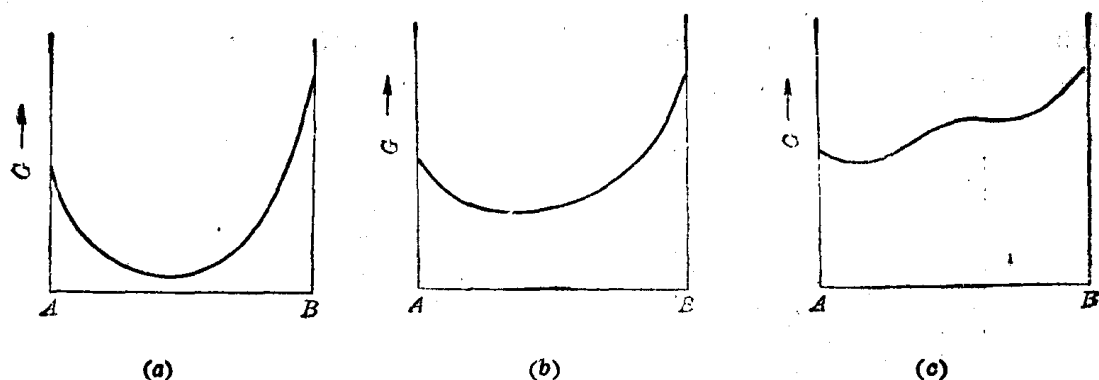


图 4-33 二元溶体的三种自由焓-成分曲线
(a) $\Delta H_m < 0$; (b) $\Delta H_m = 0$; (c) $\Delta H_m > 0$

溶体中给定组元的化学位是该组元含量的函数。对于二元合金。若溶体的自由焓曲线已被测出，即可采用作切线的办法求得其中二组元的化学位。例如，图 4-34 为某溶体在给定温度下的自由焓-成分曲线，过曲线上与 x_1 相对应的一点作切线，并使之与纵轴 A 、 B 相交，交点 a 、 b 的自由焓坐标值便是组元 A 、 B 在成分为 x_1 的溶体中的化学位*。

合金中多相平衡的条件是同一组元在各相中的化学位相等，即

$$\mu_1^I = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots$$

式中下角标为组元编号，上角标为各相的编号。由此可以

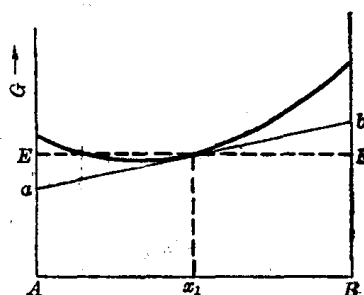


图 4-34 由切线求 μ_A 、 μ_B

确定，二元合金两相平衡的条件是能够作出这两个相(溶体)自由焓曲线的公切线(图 4-35 (a))。公切线在两条曲线上切点的成分坐标值，便是这两个相在给定温度下的平衡成分。这是因为，只有这样才能满足 $\mu_A^I = \mu_A^2$ 、 $\mu_B^I = \mu_B^2$ 的条件。这就是公切线法则。

由公切线法则可以进一步推定：(1)若给定温度下两个溶体的自由焓曲线如图 4-35(b)

*

令 μ_A 、 μ_B 分别为组元 A 、 B 的化学位，溶体的自由焓应为

$$G = (1-x_B)\mu_A + x_B\mu_B \quad (1)$$

$$dG = (1-x_B)d\mu_A - \mu_A dx_B + x_B d\mu_B + \mu_B dx_B \quad (2)$$

根据吉布斯-杜汉方程 $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$ 式(2)可简化为

$$\mu_B = \mu_A + \frac{dG}{dx_B}$$

代入式(1)化简后得出

$$\mu_A = G - x_B \frac{dG}{dx_B}$$

同理可以证得

$$\mu_B = G - x_A \frac{dG}{dx_B}$$

图 4-34 中， $aE = x_B \frac{dG}{dx_B}$ ， $AE = G$ ，因而

$$\mu_A = Aa$$

同理

$$\mu_B = Bb$$

所示,在此温度下只能是自由焓曲线较低的溶体单相平衡;(2) 一个溶体在给定温度下可以分别和另外两个溶体平衡(图 4-35(c));(3) 三个溶体平衡共存的条件是公切线能同时切过三条自由焓曲线(图 4-35(d))。

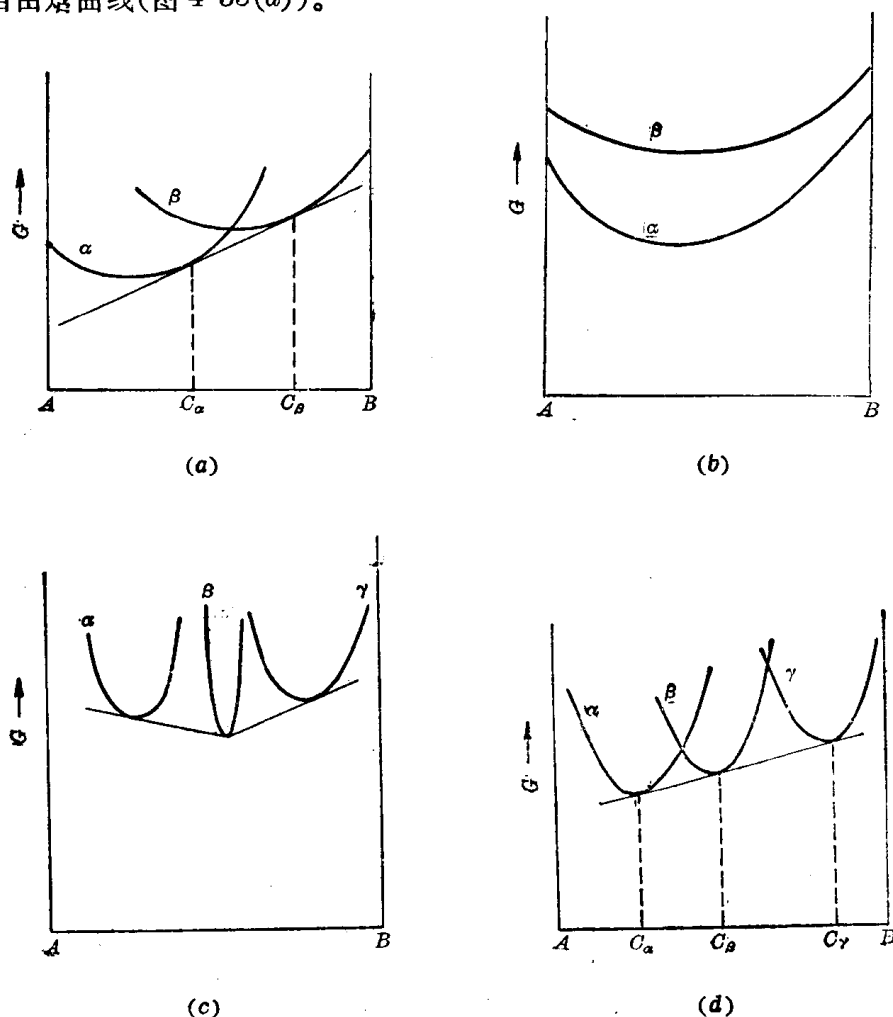


图 4-35 公切线法则

三、自由焓曲线与二元合金相图

图 4-36 示意地说明了自由焓-成分曲线与匀晶相图的关系。其中(a)、(b)、(c)是三个不同温度下的液相 L 及固溶体 α 的自由焓曲线。由 (b) 可以确定 T_2 温度下液相与固溶体的平衡成分,依此类推,在介于 A 、 B 二组元熔点的温度区间测出一系列类似数值,即可作出图 4-36(d) 中的液相线和固相线。(a) 及 (c) 表明在 T_1 及 T_3 时分别是液相及 α 单相平衡。

图 4-37 表明自由焓-成分曲线与共晶相图的联系。

四、二元合金相图的一些几何规律

(1) 两个单相区之间必定有一个由这两个相所组成的两相区隔开,而不能以一条曲线接界。两个两相区之间必须以一个单相区或三相区隔开。这就是说,相图中相邻相区的相数之差均为 1 (点接触除外)。这个规律称为相区接触法则。

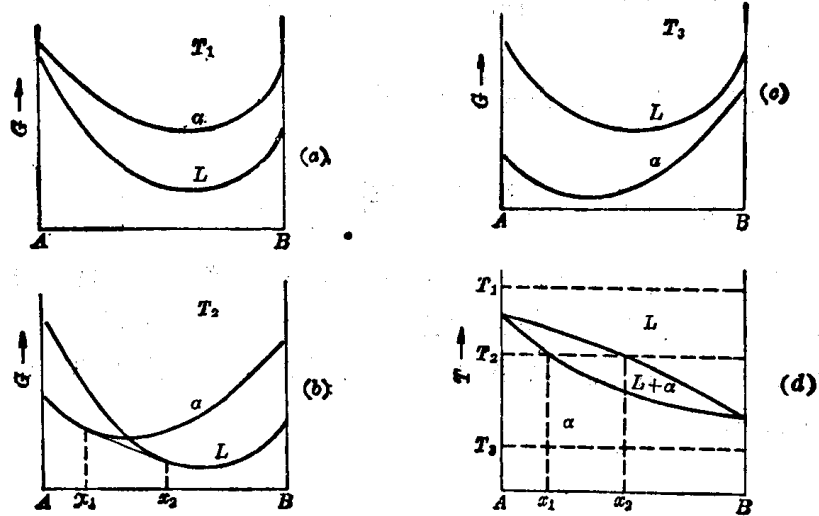


图 4-36 由自由焓-曲线建立匀晶相图

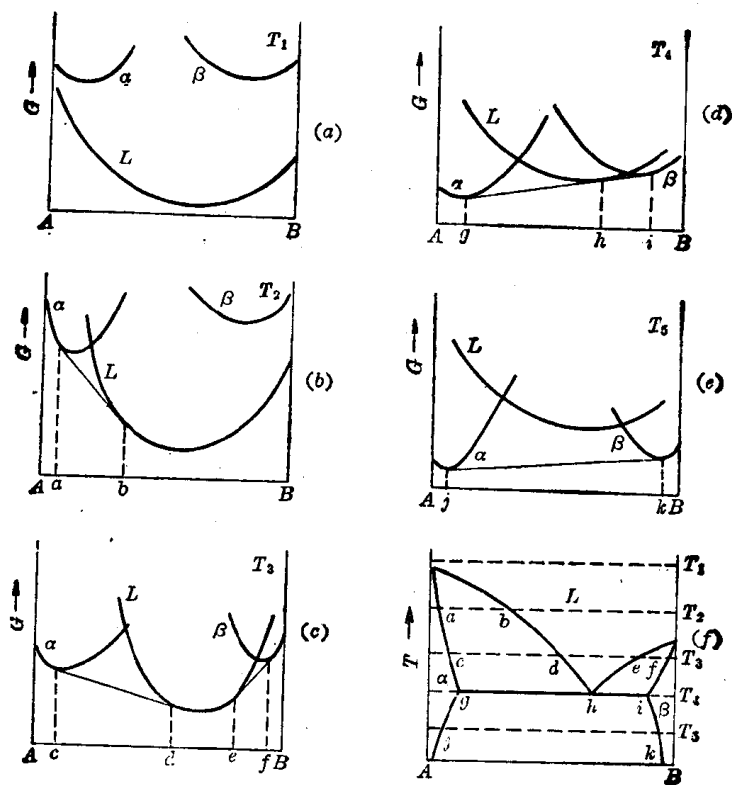


图 4-37 由自由焓-成分曲线建立共晶相图

(2) 在二元相图中,三相平衡区必定是一条水平线,这条水平线上有三个表示平衡相成分的点。其中两点在水平线段的两端。这三个点都是单相区与水平线的接触点。

(3) 如果两个三相区中有两个共同的相,这两条水平线之间必定是这两个相组成的两相区。

(4) 单相区边界线的延长线应进入相邻的两相区。

第七节 根据相图判断合金的性能

由相图可以看出一定温度下给定合金系中合金成分与其组成相之间的关系,而组成相的本质及其含量分数又与合金的力学性能及物理性能密切相关,所以由相图可以辨析合金成分与这些性能之间的关系。此外,相图还能反映合金凝固的特点,所以相图与合金的铸造性能也有一定的联系。

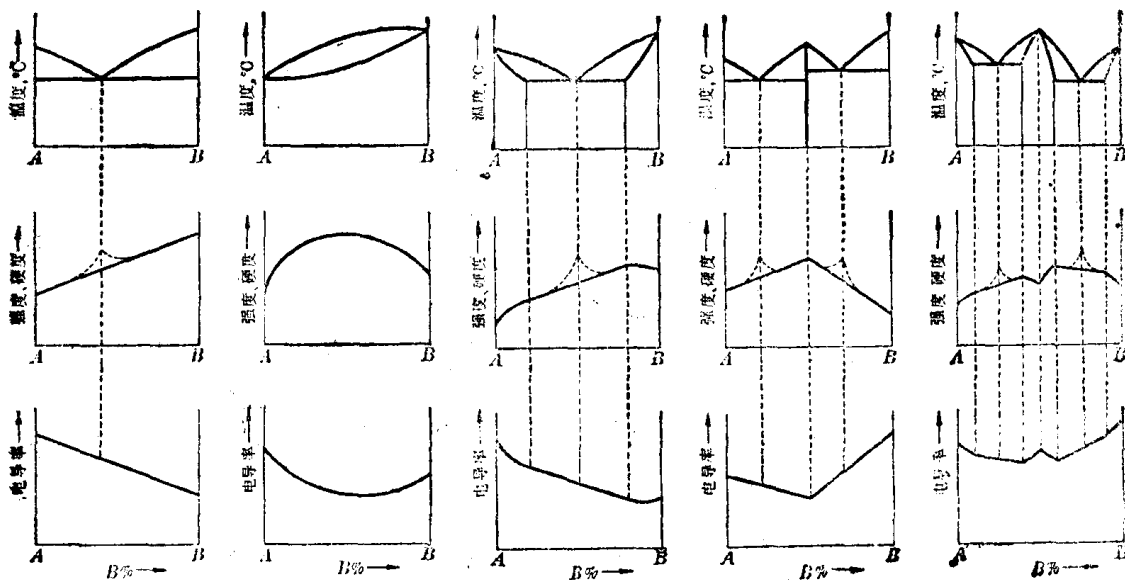


图 4-38 相图与合金硬度、强度及导电性之间的关系

图 4-38 示意地表明了相图与合金力学性能及物理性能的关系。图形表明,当合金由两相组成时,这些性能是组成相性能的计算平均值,即与成分呈直线关系。固溶体的力学性能及物理性能与合金成分呈曲线关系。对应化合物在曲线上出现奇异点。事实上双相合金的上述性能还与各相的分散度有关。例如,组成相越细小分散,其强度、硬度越高,如图中虚线所示。

图 4-39 示意地表明了合金的铸造性能与相图的联系。从图中可以看出,共晶合金流动性最好,分散缩孔较少。形成固溶体的合金流动性不及纯金属,而且液相线与固相线间隔越大,流动性越差,分散缩孔越多。

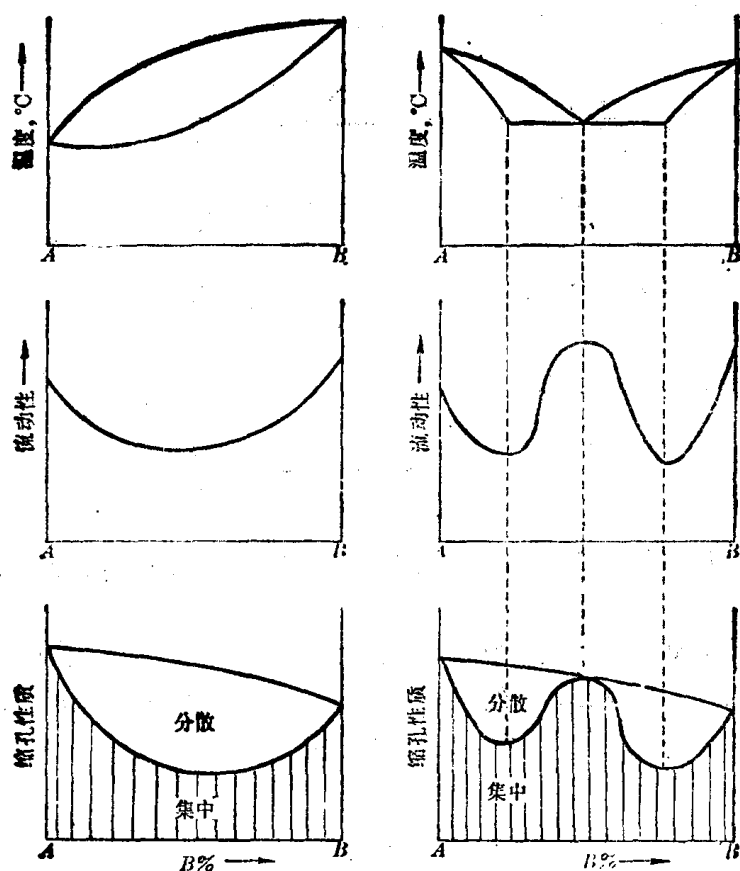


图 4-39 相图与合金铸造性能之间的关系

本章小结

二元合金相图反映二元系中不同合金的成分、温度与其平衡相之间的关系。根据合金表象点在相图中的位置可确定给定合金在给定温度下的平衡相。

相律表明,二元合金最大平衡相数为 3。二元合金二相平衡时有一个自由度,因而匀晶转变及过剩相析出等二相平衡转变都在一定温度范围内进行。三相平衡转变只能是恒温过程,而且三个平衡相的成分都是恒定的。

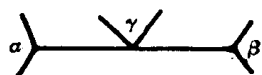
二元合金二相平衡时,两个相的成分都是温度的函数。相图热力学表明,其具体数值可由恒温水平线与二相区相界线的交点确定。温度变化时,两个平衡相的成分将分别沿两条相界线变化。给定合金在给定温度下二相平衡时,可用杠杆定律求得在该温度下两个相的重量分数。

三相平衡区应是一条水平线,它与三个单相区存在点接触。从三个单相区的相互配置,可以断定三相平衡的性质:

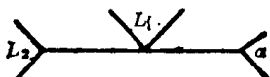
(1) 共晶转变 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$;



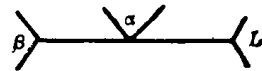
(2) 共析转变 $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$;



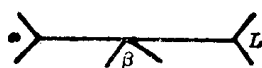
(3) 偏晶转变 $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$;



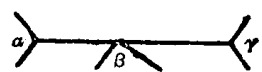
(4) 熔晶转变 $\alpha \rightleftharpoons L + \beta$;



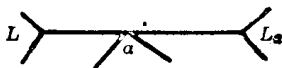
(5) 包晶转变 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$;



(6) 包析转变 $\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta$;



(7) 合晶转变 $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$;



使用复杂相图时,首先要熟悉单相区中所标的相。然后找出各三相区,并弄清具体三相平衡转变的类型。

相图反映的是平衡条件下合金中的相,而实际生产条件下常发生不平衡转变。使用相图时必须加以注意。不平衡凝固的结果会使:(1) 匀晶转变产物出现晶内偏析;(2) 共晶系中出现伪共晶及不平衡共晶;(3) 包晶转变不充分。

本章重要名词

相	合金系	组元
相律	自由度	表象点
相区	杠杆定律	匀晶转变
共晶转变	包晶转变	共析转变
偏晶转变	熔晶转变	合晶转变
包析转变	晶内偏析	均匀化退火
初生相	先共晶相	溶解度曲线
次生相	共晶体	伪共晶
不平衡共晶	离异共晶	共生区

习 题

1. 什么是合金相图?它反映了一些什么关系?利用它能解决哪些问题?
2. 决定合金平衡状态的变量有哪些?如何理解二元合金单相平衡时的二个自由度?三元合金单相平衡时自由度为3,这三个变量指的是什么?
3. 含铜55%及60%的铜镍合金在1250°C都处于 $L + \alpha$ 二相平衡状态,试分别求出平衡条件下这两个合金在1250°C时 L 和 α 的成分及它们的重量分数。

4. 结合铅-锡相图画出含锡 40% 的铅锡合金的冷却曲线示意图, 分别求此合金共晶转变结束后共晶组织和初生相、 α 相和 β 相所占的重量分数。

5. 结合铂-银相图画出含银 25% 的铂银合金的冷却曲线示意图, 求此合金包晶转变结束后 α 、 β 二平衡相的重量分数。

6. 写出图 4-29 中各三相区内的相及发生的平衡转变的反应式。画出含锰 95% 的铜锰合金的冷却曲线示意图, 求这个合金在 800°C 时 β -Mn 与 γ 的重量分数。

7. 写出铁钛相图(图 4-40) 中二相区内的相及图中各三相区内发生的平衡转变的反应式。画出含钛 60% 的铁钛合金的冷却曲线示意图。

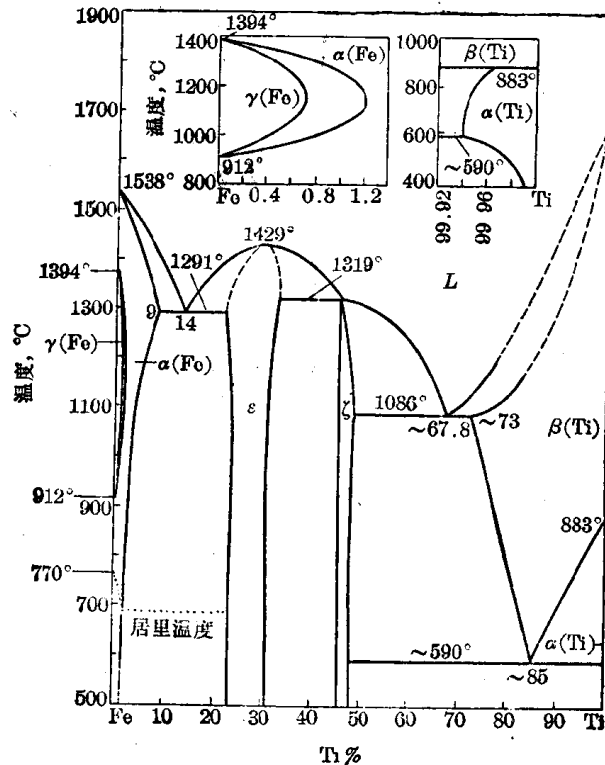


图 4-40 Fe-Ti 相图

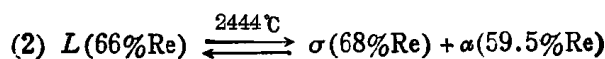
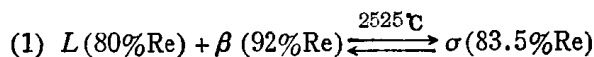
8. 铜铝相图的富铜端和铜锡相图分别如图 4-41 与 4-42 所示。问:

(a) 铜锡系在平衡状态下可形成几种固溶体和几种中间相?

(b) 这两个相图各表示了几个恒温转变? 写出它们的反应式并指出它们的性质。

9. 根据下列试验结果绘制概略的 AB 二元系共晶相图: 组元 A 的熔点为 1000°C, B 的熔点为 700°C。含 B 25% 的合金在 500°C 凝固完毕, 并由 $73\frac{1}{3}\%$ 的先共晶 α 与 $26\frac{2}{3}\%$ 的 $(\alpha + \beta)$ 共晶体组成。含 B 50% 的合金在 500°C 凝固完毕后则由 40% 先共晶 α 与 60% $(\alpha + \beta)$ 共晶体组成, 而此合金中 α 相的总量为 50%。

10. 根据下列数据绘制概略的钼铼相图: 钼的熔点为 2623°C; 铼的熔点为 3186°C。以 α 表示钼基固溶体, β 表示铼基固溶体。钼和铼可形成中间相 σ 和 χ , 它们的分子式依次为 $Mo_{43}Re_{57}$ 和 $Mo_{23}Re_{77}$ 。钼铼具有下列恒温反应:



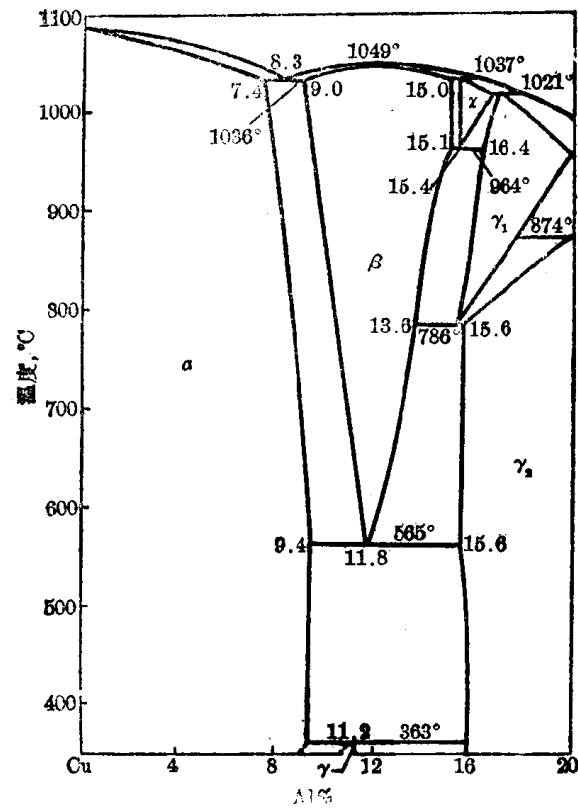


图 4-41 Cu-Al 相图

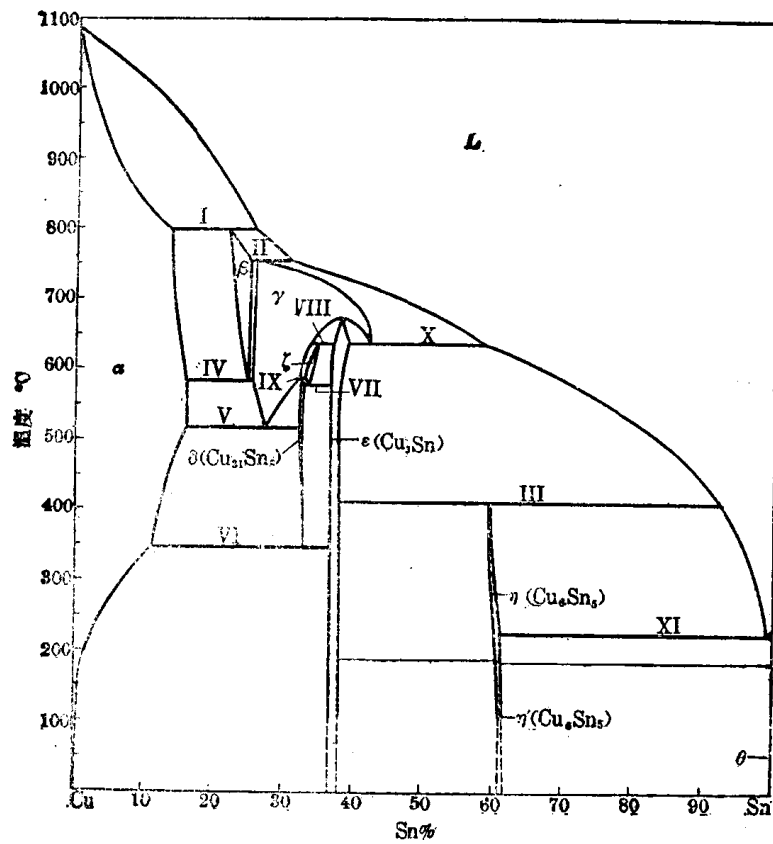
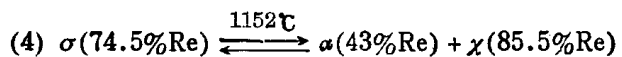
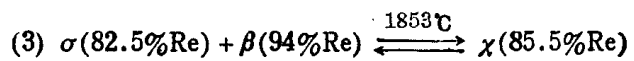


图 4-42 Cu-Sn 相图



11. 有两种成分不同的 Pt-Ag 合金, 室温下同样具有 $\alpha + \beta$ 两相组织, 试根据显微组织估计这两种合金的成分范围并说明理由。

参 考 文 献

- [1] Haasen, P., *Physical Metallurgy*, Cambridge University Press, 1978
- [2] ASM, *Metals Handbook*, 9th ed., Vol. 8
- [3] 胡赓祥等, 金属学, 上海科学技术出版社, 1980
- [4] 约翰·D·费豪文, 物理冶金学基础, 卢光照、赵子伟译, 上海科学技术出版社, 1980

第五章 铁 碳 系

钢和铸铁都是以铁为基的合金。从大约公元前 1500 年直到现在, 它们一直都是人类社会中最重要金属材料。这是因为:

- (1) 地壳中平均含铁 4.2%, 储量集中, 易于开采, 而且容易从矿石还原成金属。
- (2) 铁的熔点为 1538°C , 许多热激活过程可在不太高的温度下进行, 而这些过程在室温下却进行得很慢。
- (3) 铁的强度和塑性配合得比较好。
- (4) 铁有两个同素异构体。在以铁为基的合金中, 可以获得多种组织, 因而各种性能的变化范围都很宽。
- (5) 铁在 770°C 以下具有铁磁性。

钢和铸铁除含铁以外, 还含有许多有意或无意地加入的其它元素, 在这些元素中最重要的是碳。学习铁碳系对于了解钢和铸铁这类最重要的金属材料是十分必要的。本章着重讨论铁碳相图及其应用, 并适当介绍有关碳素钢和铸铁的一些基本知识。

第一节 纯 铁

铁是周期表上的第 26 个元素, 属于过渡族金属。在一个大气压下, 它于 1538°C 熔化, 2738°C 气化。它在 20°C 时的密度是 7.87 g/cm^3 , 原子量为 55.85。铁原子外层电子的组态是 $3d^64s^2$, 它的 K 、 L 壳层和 M 层中的 s 和 p 次层都是被填满的。

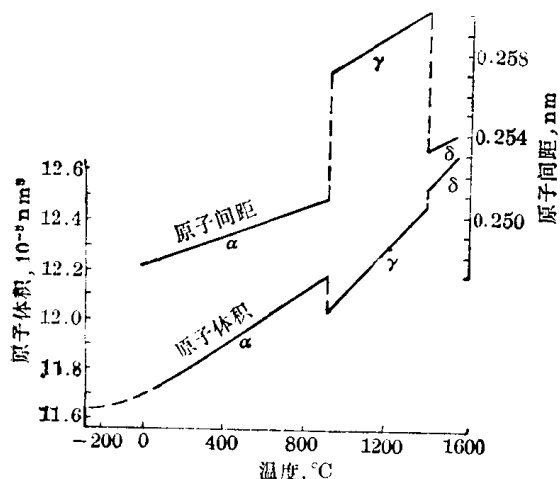


图 5-1 纯铁原子间距与原子体积和温度间的关系

一、纯铁的多型性

纯铁在 1538°C 凝固为体心立方的 δ 铁。继续冷却时, 在 1394°C 转变为面心立方的 γ 铁, 然后在 912°C 又转变为体心立方的 α 铁。发生这些多型性转变时都有热效应。

纯铁的这三种同素异构体中, α 铁和 δ 铁都具有体心立方结构, 而且 δ 铁的性能数值都位于 α 铁的性能-温度曲线的外延线上 (图 5-1), 因此通常把 α 铁和 δ 铁看作是同一个相。

从周期表上看, 铁位于第四周期。在它的左方, $3d$ 次层中电子缺得较多的 β -Ti、V、Cr 和 δ -Mn 都具有体心立方结构; 而在它的右方, $3d$ 次层中电子充填较满的 β -Co、Ni 和 Cu 则都是面心立方结构。铁正好位于这两类元素之间。

二、 α 铁和 γ 铁的结构

体心立方的 α 铁在 20°C 时点阵常数为 0.28663 nm 。由此可求得其最近原子间距为 0.24821 nm ，原子半径为 0.12410 nm^* 。四面体间隙半径为 0.03596 nm ，八面体间隙半径为 0.01862 nm 。

面心立方的 γ -铁在 950°C 时点阵常数为 0.36563 nm 。由此可以求得其最近原子间距为 0.25850 nm ，原子半径为 0.12925 nm^* 。四面体间隙半径为 0.02908 nm ，八面体间隙半径为 0.05350 nm 。

三、纯铁的性能与应用

根据杂质含量和晶粒度的不同，纯铁的力学性能大致在下列范围之内： $\sigma_b = 176 \sim 274\text{ MN/m}^2$ ， $\sigma_{0.2} = 98 \sim 166\text{ MN/m}^2$ ， $\delta = 30 \sim 50\%$ ， $\psi = 70 \sim 80\%$ 。HB = $50 \sim 80$ ， $a_k = 1.5 \sim 2\text{ MN}\cdot\text{m/m}^2$ 。纯铁很少用作结构材料。这一方面是由于它强度不高，另一方面是制取纯铁的成本远大于钢。

纯铁的用途主要是作为电工材料。工业上炼制的电工纯铁和工业纯铁具有高的磁导率，可用于各种铁芯。

第二节 碳与铁碳合金中的相

一、碳

碳的原子序数为 6，原子量为 12.01，原子半径 0.077 nm ， 20°C 时的密度为 2.25 g/cm^3 。在自然界中，碳以石墨和金刚石两种形态存在。在铁碳合金中碳不会以金刚石形态存在。石墨具有成层的结构（图 5-2）。六方层中的近邻原子间距为 0.142 nm ，层间距为 0.340 nm 。碳原子在六方层中具有很强的共价键，层与层之间则系较弱的金属结合，因此石墨很容易沿着这些层发生滑动。它的空间点阵属于六方晶系，每个阵点含四个原子， $a = 0.246\text{ nm}$ ， $c = 0.670\text{ nm}$ 。石墨的硬度很低，只有 $3 \sim 5\text{ HB}$ ，而塑性几乎接近于零。铁碳合金中的石墨常用符号 G 或 C 表示。

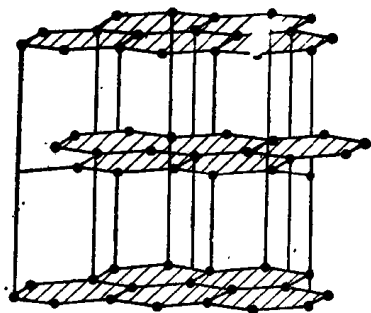


图 5-2 石墨的晶体结构

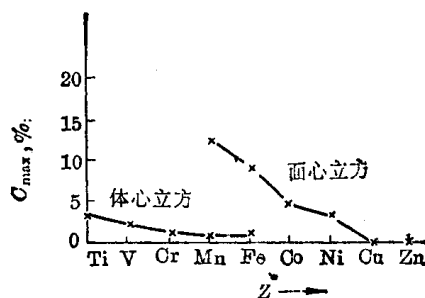


图 5-3 碳在第四周期过渡族金属中的最大溶解度

二、碳在铁中的固溶体

碳的原子半径较小，在 α 铁及 γ 铁中均可进入铁原子间的间隙而形成间隙固溶体。

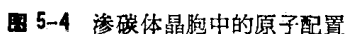
* 文献中给出的铁原子半径一般为 0.127 nm 。

$$C^w/_0(T) = 2.55 \exp(-9700/RT) \quad (5-1)$$

γ 铁的原子间隙较 α 铁大, 因此碳在 γ 铁中的溶解度也比较大。最大溶解度为 2.11% (重量)。 γ 铁中的八面体间隙大于其四面体间隙, 一般认为碳在 γ 铁中形成间隙固溶体时, 是进入八面体间隙的。这种固溶体叫做奥氏体, 常用符号 A 或 γ 表示。

奥氏体塑性很好,具有顺磁性。

渗碳体晶胞内含有 12 个铁原子和 4 个碳原子,符合 $\text{Fe}:\text{C}=3:1$ 的关系,它们的位置如



(a) 立体图; (b) 沿[001]方向的俯视图

* 渗碳体的结构有好几种描述方法,本书根据阿伦逊的资料^[5-6]介绍。

图 5-4 所示。图 5-4(a) 是立体图, 为了更清楚地表明各个原子的位置, 将沿 [001] 方向的晶胞俯视图示于图 5-4(b)。图中较大的圆圈表示铁原子, 较小的圆圈表示碳原子。用双圈画的是 (x, y) 坐标完全相同, 但 Z 坐标不同的两个铁原子。用打剖面线和不打剖面线的办法表示 Z 坐标不同的铁、碳原子。渗碳体晶胞中的碳原子有两种 Z 坐标, 而铁原子有六种 Z 坐标。各个铁、碳原子的坐标 (以点阵常数为单位) 示于表 5-1。

表 5-1 渗碳体晶胞中铁、碳原子的坐标 (参阅图 5-4)

原子标号	原子坐标		
	X	Y	Z
Fe ₁	0.328	0.186	0.063
Fe ₂	0.672	0.814	0.937
Fe ₃	0.328	0.186	0.437
Fe ₄	0.672	0.814	0.563
Fe ₅	0.172	0.636	0.063
Fe ₆	0.828	0.314	0.937
Fe ₇	0.172	0.636	0.437
Fe ₈	0.828	0.314	0.563
Fe ₉	0.852	0.036	0.25
Fe ₁₀	0.148	0.964	0.75
Fe ₁₁	0.648	0.536	0.25
Fe ₁₂	0.352	0.464	0.75
C ₁	0.45	0.89	0.25
C ₂	0.55	0.11	0.75
C ₃	0.05	0.39	0.25
C ₄	0.95	0.61	0.75

为了进一步阐明渗碳体的结构特征, 图 5-5(a) 画出了四个渗碳体晶胞沿 [001] 方向的俯视图。每个碳原子周围有六个铁原子, 这六个铁原子组成一个三角棱柱, 碳原子就位于这个三角棱柱的中心, 为了醒目, 将三角棱柱在投影时重合的三对棱边画成双虚线。这类三角棱柱之一单独示于图 5-5(b), 其中 9、11 两个铁原子和碳原子的 Z 坐标都是 0.25, 而 5、7 两个铁原子以及 1 和 3 两个铁原子的 X、Y 坐标相同; 1 和 5 两个铁原子以及 3 和 7 两个铁原子的 Z 坐标相同。这样的三角棱柱共有两层, 图 5-5(a) 中虚线连接的是下层, 而用点划线联接的则是上层。

三角棱柱角上的每个铁原子都属两个三角棱柱所共有, 每个三角棱柱实有 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个铁原子和一个碳原子。

作为一种中间相, 渗碳体具有很高的硬度, HV = 950~1050, 而塑性几乎为零。它在常温具有铁磁性, 居里点为 230℃。熔点为 1227℃(计算值)。

四、铁碳合金相图

渗碳体在热力学上是一个亚稳定的相, 而石墨才是稳定的相。由于石墨的表面能很大, 形核需要克服很高的能垒, 因此在一般条件下, 铁碳合金中碳的大部分总是和铁化合成渗碳体。不过在一定的条件下, 例如极为缓慢的冷却或加入某些合金元素使石墨的表面能降低,

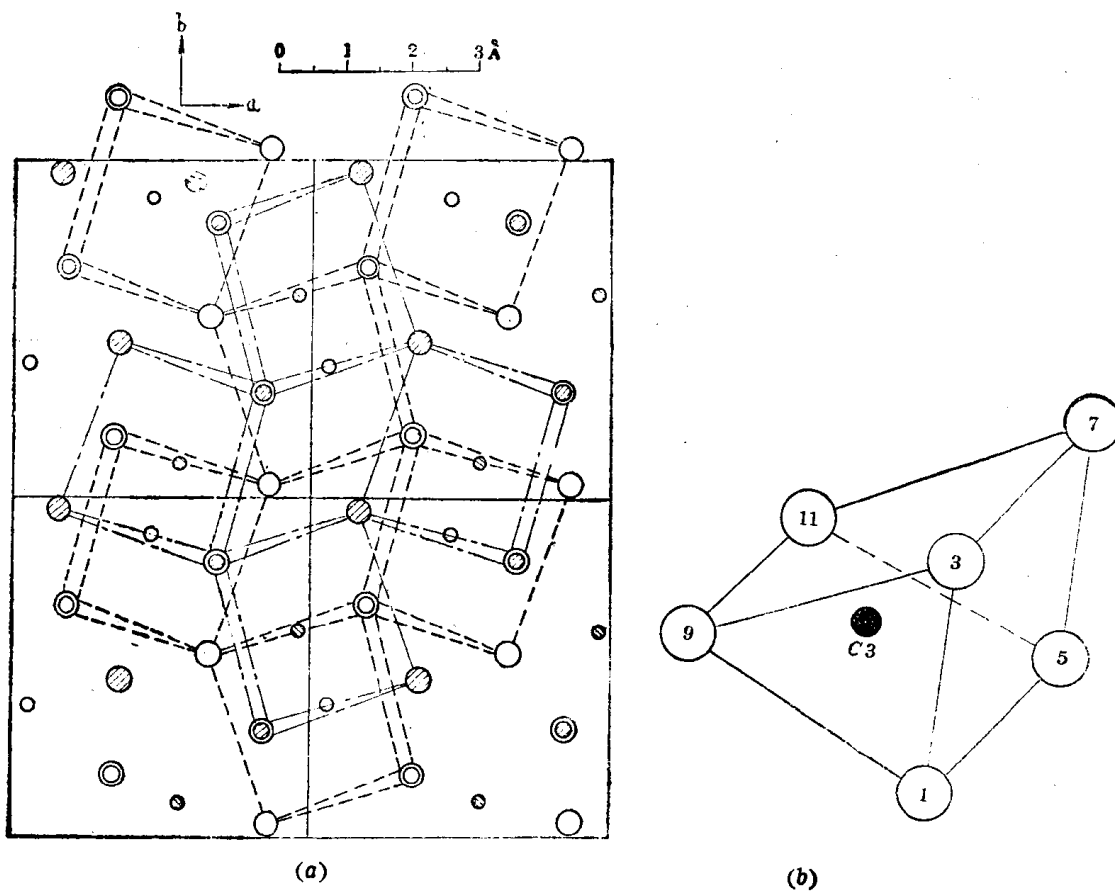


图 5-5 渗碳体晶胞中的三角棱柱

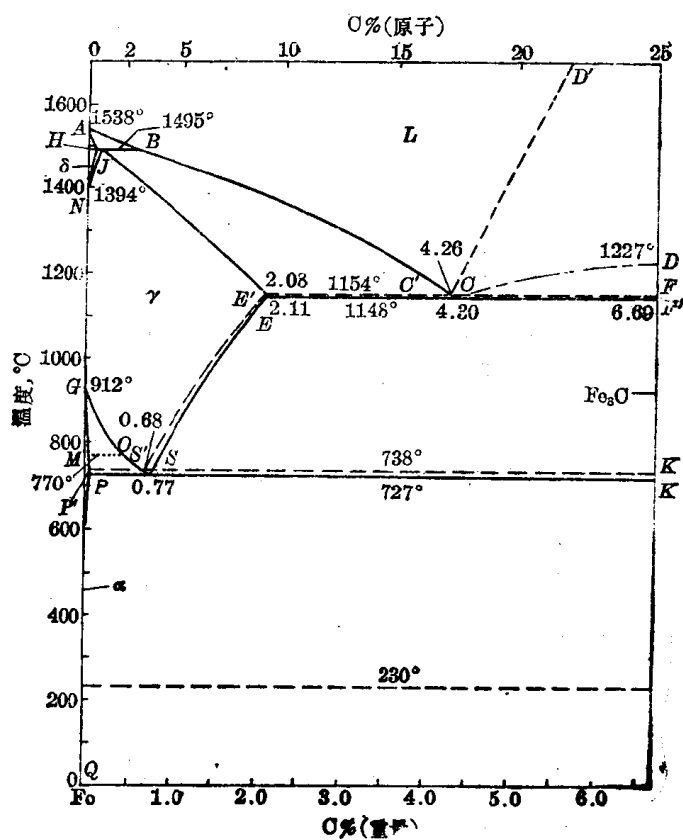


图 5-6 铁-碳合金相图

铁碳合金中的碳仍以石墨的形式存在。

这样一来,铁碳合金中的相平衡就有两种情况:一种是合金的液体、固溶体和渗碳体之间的亚稳平衡,另一种是合金的液体、固溶体和石墨之间的稳定平衡。与这两种情况相应,人们做出了两个铁碳合金相图。一个是亚稳定的铁-渗碳体合金相图,它实际上是亚稳定的铁碳合金相图的铁端部分,即 $C\% = 0 \sim 6.69\%$ 的部分;另一个是稳定的铁-石墨合金相图,它从 $0\% C$ 一直延伸到 $100\% C$ 。通常把这两个相图中碳含量相同的部分画在一起(图 5-6),用实线表示前者,虚线表示后者。无虚线部分(左端)属两个相图共有。

第三节 铁-渗碳体相图

这个相图的液相线为 $ABCD$, 固相线为 $AHJECF$ 。五个单相区是:

$ABCD$ 以上——液相区;

$AHNA$ —— δ 固溶体区;

$NJESGN$ ——奥氏体区;

$GPQG$ ——铁素体区;

$DFKL$ ——渗碳体区。

七个两相区是:

$ABJHA$ ——液相 + δ 固溶体区;

$JBCEJ$ ——液相 + 奥氏体区;

$DCFD$ ——液相 + 渗碳体区;

$HJNH$ —— δ 固溶体 + 奥氏体区;

$GSPG$ ——铁素体 + 奥氏体区;

$ECFKSE$ ——奥氏体 + 渗碳体;

$QPSKL$ 以下——铁素体 + 渗碳体区;

两条磁性转变线:

MO ——铁素体的磁性转变线;

过 $230^\circ C$ 的虚线——渗碳体的磁性转变线;

三条水平线分别为:

HJB ——包晶转变线;

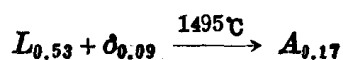
ECF ——共晶转变线;

PSK ——共析转变线。

下面围绕三条水平线分三个部分进行分析。

一、包晶转变线

在 $1495^\circ C$ 发生的包晶转变为



由相图不难看出,凡是含碳在 0.09% 至 0.53% 的合金,都将经历这一转变,而且不论它们在包晶转变前的历程如何,包晶转变后得到的组织都是单相奥氏体。

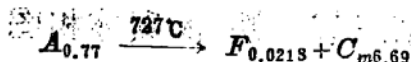
含碳 $< 0.09\%$ 的合金在按匀晶转变凝固为单相 δ 固溶体后, 继续冷却时将在 NI 与 NI' 线之间发生固溶体的多型性转变, 变为单相的奥氏体。

含碳 0.53% 至 2.11% 的合金, 在 BC 和 JE 线之间按匀晶转变凝固后得到的组织也是单相奥氏体。

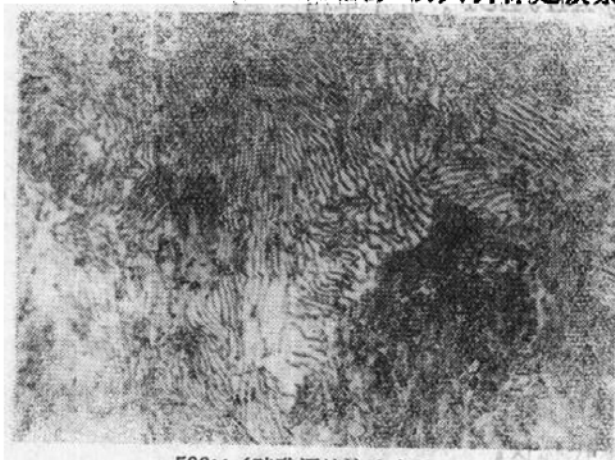
总之, 碳含量小于 2.11% 的合金在冷却的历程中, 都可在一个温度区间得到单相的奥氏体组织。这类合金叫做钢。

二、共析转变线

在 727°C 发生的共析转变为



共析点是相图上的 S 点, 转变产物共析体是铁素体与渗碳体的两相层片状机械混合物。这种



500× (硝酸酒精溶液腐蚀)

图 5-7 含碳 0.77% 的铁碳合金缓冷后得到的珠光体

组织在制成金相试样后, 经过腐蚀的磨面呈现珍珠的光泽, 所以叫做珠光体。这种光泽的出现是由于试样表面的层状组织可作为可见光的衍射光栅。珠光体常用符号 P 表示。珠光体的光学金相组织示于图 5-7。

珠光体的碳含量为 0.77% , 其中共析铁素体 F_p 与共析渗碳体 C_{mp} 的重量百分数可由杠杆定律求得:

$$F_p = \frac{6.69 - 0.77}{6.69} \times 100\% = 88\%$$

$$C_{mp} = 100\% - F_p = 12\%$$

由此可见珠光体中的铁素体多而渗碳体少, 二者比重又相差不多, 所以珠光体组织中较厚的片是铁素体, 而较薄的片是渗碳体。在浸蚀金相试样时, 被腐蚀的是铁素体与渗碳体间的相界面, 但在一般光学金相显微镜下, 由于放大倍数不足, 渗碳体两侧的界面有时不能分辨, 看起来合成了一条黑线。珠光体组织中片层排列方向相同的领域叫做一个珠光体领域或叫珠光体团。相邻珠光体团的片层取向不同。在显微镜下, 不同珠光体团的片层粗细不同, 主要是由于它们的取向不同所致。同一珠光体团中的铁素体和渗碳体之间具有一定的位向关系。在共析铁碳合金中这一关系是

$$\begin{cases} (001)_{cm} \parallel (5\bar{2}1)_f \\ [100]_{cm} \text{ 与 } [1\bar{3}1]_f \text{ 差 } 2.6^\circ \\ [010]_{cm} \text{ 与 } [11\bar{3}]_f \text{ 差 } 2.6^\circ \end{cases} \quad (5-2)$$

含碳 0.0218% 至 0.77% 的合金叫亚共析钢。这类合金的单相奥氏体在冷却到 GS 线时, 开始析出铁素体。随着冷却过程的进行, 铁素体量将越来越多, 其碳含量沿 GP 线变化, 而剩余奥氏体将越来越少, 其碳含量沿 GS 线变化, 冷却到 727°C 时, 剩余奥氏体的碳含量达到 0.77% , 于是发生共析转变, 变为珠光体。在共析转变前, 从奥氏体中析出的铁素体叫先共析铁素体。由于奥氏体的晶界与晶粒内部相比具有较高的能量, 先共析铁素体在缓冷时是在奥氏体晶界上形核。在碳含量较低的亚共析钢中, 它们一般等轴长大成块状。亚共

析钢中先共析铁素体的析出和珠光体的形成可由图 5-8 示意说明。先共析铁素体的形貌及其分布如图 5-9 所示。

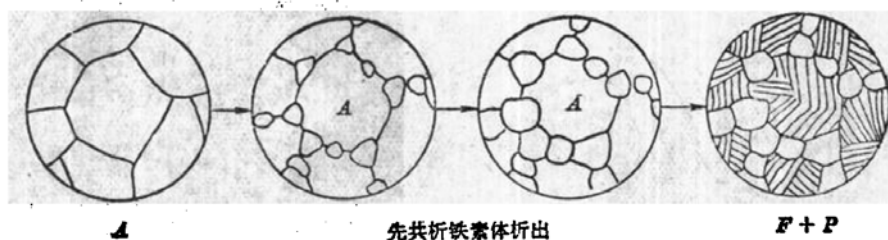


图 5-8 缓冷时亚共析钢在固态下的转变示意图

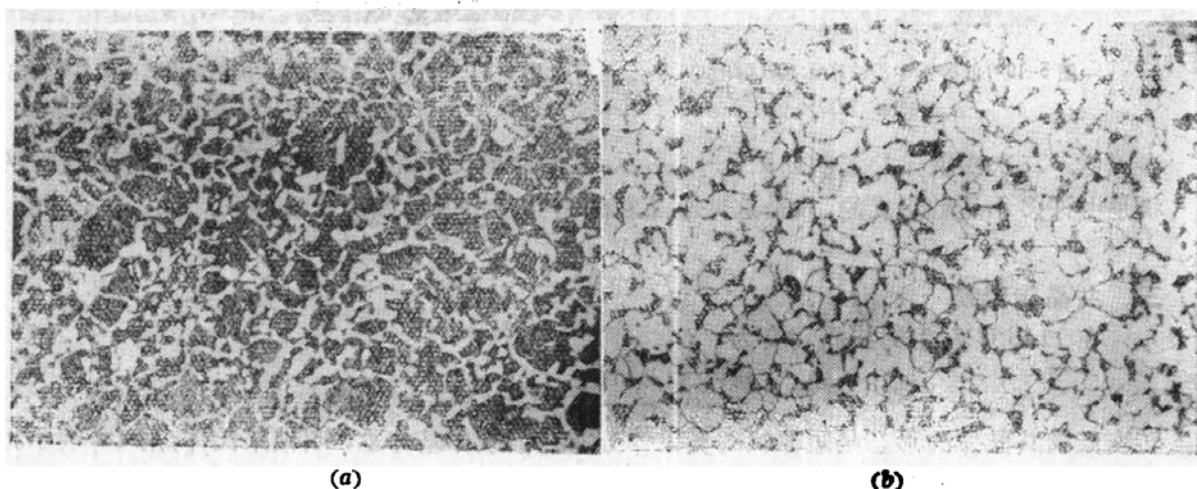


图 5-9 亚共析钢的显微组织

(a) 含碳 0.55% 的亚共析钢缓冷后的显微组织 100× (b) 含 0.20% 碳的亚共析钢缓冷后的组织 200×
(白色为先共析铁素体, 黑色为珠光体)

所有亚共析钢在缓冷到室温后均由先共析铁素体与珠光体组成。合金的碳含量越低, 先共析铁素体越多。它们之间的关系可由式(5-3)给出。

$$F\% = \frac{0.77 - C\%}{0.77 - 0.0218} \quad (5-3)$$

碳含量接近共析成分时, 较少的先共析铁素体可构成连续或断续的网络(图 5-9(a))。

如果合金的碳含量小于 0.0218%, 奥氏体将在 GS 与 GP 线之间发生固溶体的多型性转变, 全部变为铁素体。而如碳含量在 P 点与 Q 点之间, 则铁素体在冷却时将从 PQ 线开始沿晶界析出渗碳体。这种由于碳在铁素体中的溶解度下降, 冷却时从铁素体中析出的渗碳体叫做三次渗碳体, 其显微组织形貌如图 5-10 所示。当碳含量为 0.0218% 时, 三次渗碳体的含量达到最大值, 这一含量可借杠杆定律求得。

$$C_{mIII} = \frac{0.0218}{6.69} \times 100\% = 0.33\%$$

碳含量在 0.77% 至 2.11% 的合金叫过共析钢。这类合金在从单相奥氏体状态缓慢冷却到共析温度 727°C 以前, 将从 SE 线开始沿奥氏体晶界析出先共析渗碳体。 SE 线是碳在奥氏体中的溶解度曲线, 它表明碳在奥氏体中的溶解度在 1148°C 以下随温度的降低而下降。这种由于碳在奥氏体中溶解度下降而冷却时从奥氏体中析出的先共析渗碳体叫做二次

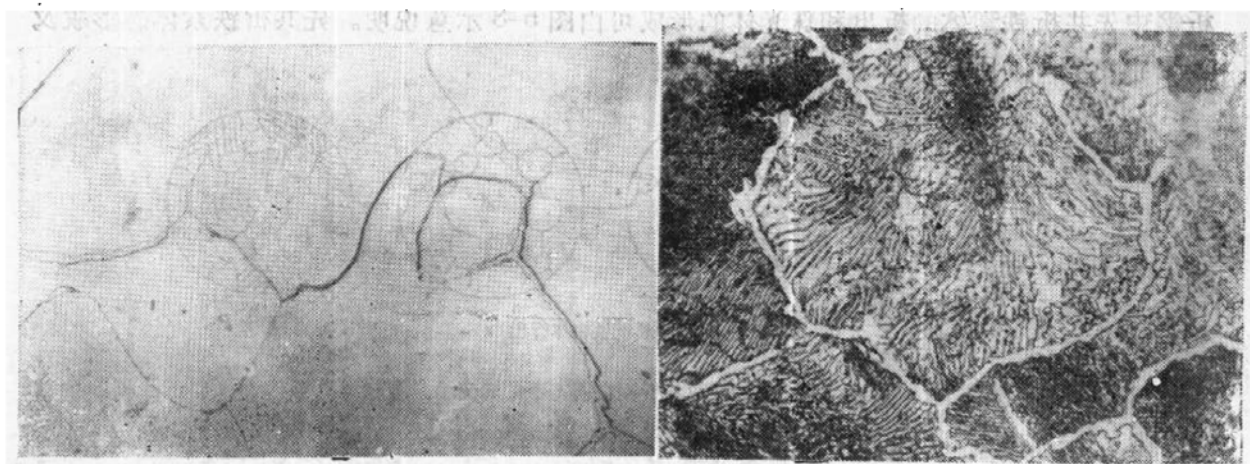


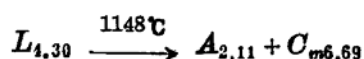
图 5-10 低碳钢中沿铁素体晶界析出的
三次渗碳体 400×

图 5-11 含 1.20% 碳的过共析钢中沿奥氏体晶界析出
的二次渗碳体(白色) 500×(硝酸酒精溶液腐蚀)

渗碳体。二次渗碳体的形貌如图 5-11 所示,它沿原奥氏体晶界呈网状分布。实际上这种网状是由许多小晶粒组成的,只是这些小晶粒的晶界难于用浸蚀剂显示出来。

三、共晶转变线

在 1148°C 发生的共晶转变为



转变产物共晶体的形态是短棒状的奥氏体分布在渗碳体基体上,叫做莱氏体,用 Ld 表示。莱氏体中奥氏体与渗碳体的相对含量也可用杠杆定律求出:

$$A_{2.11} = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 52\%$$

$$C_{6.69} = 100\% - 52\% = 48\%$$

碳含量在 2.11% 至 4.30% 范围内的合金按亚稳系统冷却时都会发生这种共晶转变,这类合金叫做铸铁,组织中都含有莱氏体,并因断口呈银白色而叫做白口铸铁。

莱氏体在 1148°C 以下继续冷却时,由于碳在奥氏体中的溶解度下降,二次渗碳体将从莱氏体中的奥氏体析出,并使奥氏体的碳含量下降。由于共晶奥氏体的颗粒比较细小,且被共晶渗碳体包围,因此析出的二次渗碳体往往依附在共晶渗碳体上长大。二次渗碳体的析出一直延续到 727°C,此时奥氏体的碳含量降至 0.77%, 而且在莱氏体中所占重量百分数变为

$$A_{0.77} = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 40.4\%$$

这就是说,从 1148°C 到 727°C,莱氏体中的奥氏体从 52% 减少到 40.4%, 即在这个温度区间析出了 $52\% - 40.4\% = 11.6\%$ 的二次渗碳体。

接着,这 40.4% 的奥氏体转变为珠光体。这样,在 1148°C 由 $A_{2.11}$ 与 $C_{6.69}$ 组成的莱氏体冷到 727°C 以下就变成了共晶渗碳体、二次渗碳体和珠光体组成的混合物。但因共晶渗碳体和二次渗碳体往往难于分辨,因此在显微镜下就成了珠光体分布在共晶渗碳体基体上构成的组织。由于这种组织保留了高温下共晶转变产物的形貌特征,因此称为变态莱氏

体，用符号 L'_c 表示。图 5-12 给出这种莱氏体的显微组织照片。

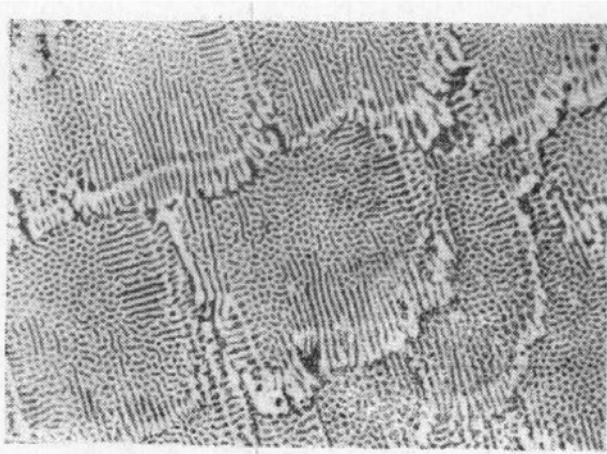


图 5-12 室温下的莱氏体组织 100×(白色基体是渗碳体，黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体，每个共晶领域清晰可见)

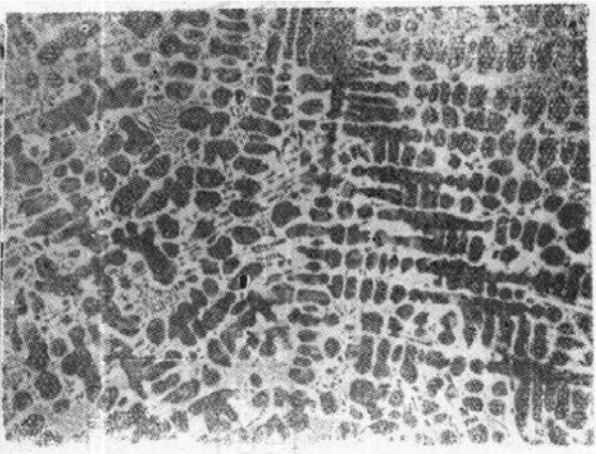


图 5-13 亚共晶白口铁的组织 100×(树枝状先共晶奥氏体(珠光体)和莱氏体。二次渗碳体难以分辨。硝酸酒精溶液浸蚀)

碳含量在 2.11% 至 4.30% 范围内的合金叫亚共晶白口铸铁。这类合金由液体凝固时，从 BC 线开始析出先共晶奥氏体，然后剩余液体在共晶温度转变为莱氏体。先共晶奥氏体一般具有树枝晶的形貌。值得指出的是在共晶温度 1148°C 与共析温度 727°C 之间，先共晶奥氏体和共晶奥氏体中的碳含量都将从 2.11% 降至 0.77%，并析出二次渗碳体，随后又都在 727°C 转变为珠光体。亚共晶白口铸铁的显微组织如图 5-13 所示。

碳含量为 4.30~6.69% 的合金叫过共晶白口铸铁。这类合金冷却时，在发生共晶转变之前，先共晶渗碳体将由 CD 线开始从液体中析出。先共晶渗碳体呈板片状，也称为初次渗碳体(图 5-14)。

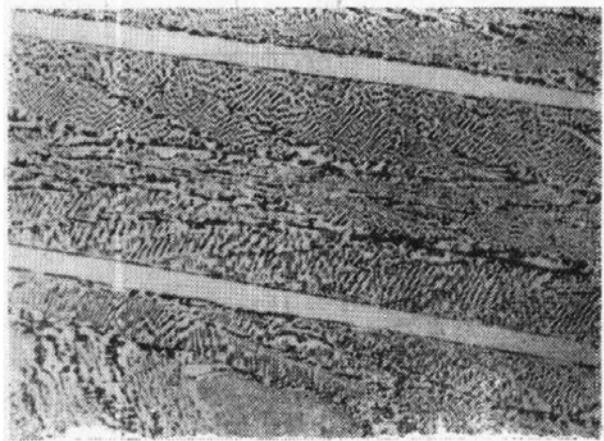


图 5-14 过共晶白口铸铁的显微组织 100×

四、按组织分区的铁-渗碳体相图

根据以上对铁碳合金组织转变过程的分析，可将铁-渗碳体相图中 $A + \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $F + \text{Fe}_3\text{C}$ 两个二相区按组织进行标注，如图 5-15 所示。这样的相图在实践中用起来更加方便。

第四节 铁-石墨相图

图 5-6 表明，这种相图的液相线是 $ABC'D'$ ，固相线是 $AHJE'C'F'$ 。与铁-渗碳体相图不同的是，在铁-渗碳体相图中所有析出渗碳体的线、点。在铁-石墨相图中除位置有所改

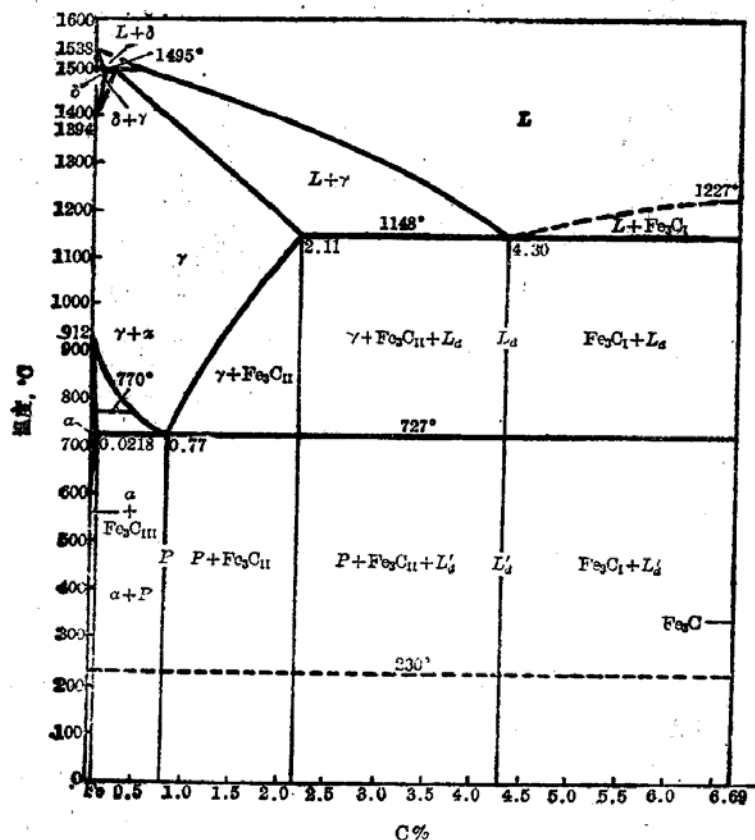


图 5-15 按组织标注的 Fe-Fe₃C 相图



图 5-16 一个奥氏体-石墨共晶团

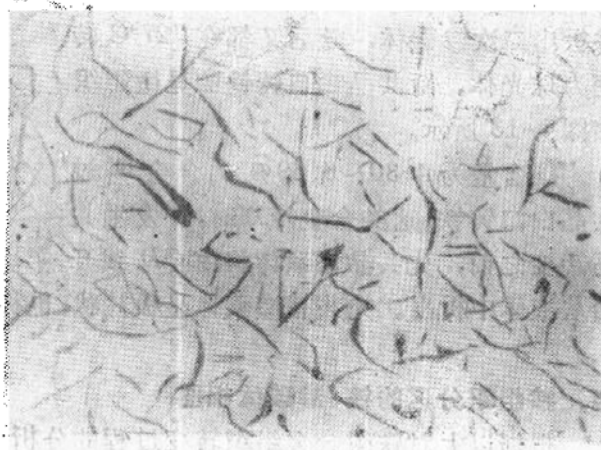


图 5-17 铁碳合金按稳定系统凝固后的共晶石墨片
(未浸蚀) 100×

变之外,都是析出石墨。即 $C'D'$ 线析出初次石墨、 $E'S'$ 线析出二次石墨。在 $E'C'F'$ 线通过共晶转变形成的共晶体是奥氏体与片状石墨组成的团状组织, 即一个共晶领域是一个奥氏体-石墨共晶团, 其示意图如图 5-16 所示。在由许多奥氏体-石墨共晶团组成的金相试样中, 石墨呈灰色的条状 (图 5-17)。若将试样用 10% HCl 酒精溶液进行深腐蚀, 用扫描电子显微镜就可以观察到石墨的空间形态 (图 5-18)。由此可以证实, 在一个共晶领域内石墨片都是

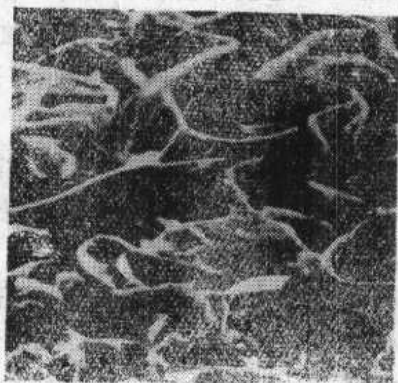


图 5-18 铁碳合金按稳定系统凝固后的共晶石墨片
(10%盐酸酒精溶液深腐蚀后的扫描电镜像)



图 5-19 接近共晶成分的铁碳合金按稳定系统凝固后得到的铁素体加石墨组织 100×
(硝酸酒精溶液浸蚀。注意共晶石墨片的四周有许多细小片状的二次石墨与共析石墨)

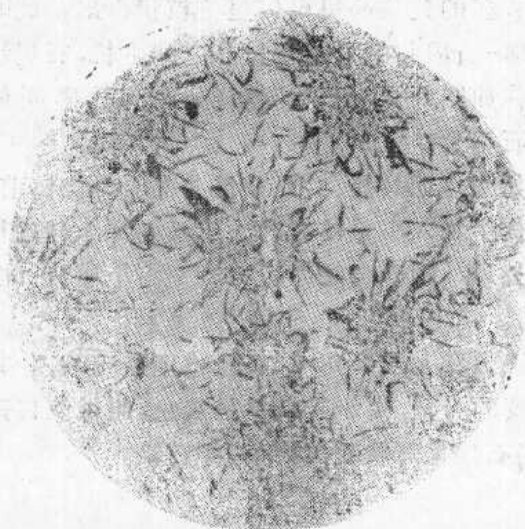


图 5-20 铁碳合金按稳定系统凝固后,菊花状的B型共晶石墨(未浸蚀) 100×



图 5-21 过共晶合金按稳定系统凝固后,粗大的C型初次石墨与细小的共晶石墨 100×



图 5-22 过共晶合金中呈星状分布的 π 型初次石墨 100×

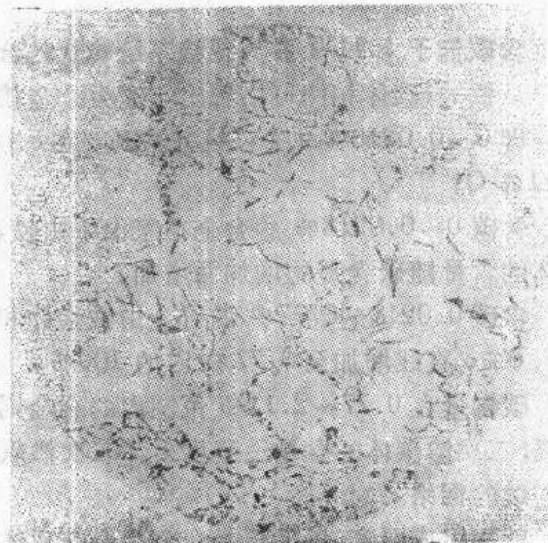


图 5-23 亚共晶合金中,在先共晶奥氏体的树枝晶间形成的共晶石墨(D型) 100×

互相连接成多枝状的。光学显微镜下观察到的条状石墨乃是这些多枝状石墨片的截面。

在 $P'S'K'$ 线上得到的共析组织则是由铁素体与石墨组成，石墨呈点状分布在铁素体基体上。但在含碳大于 2.08% 的合金中，二次石墨和共析石墨一般都依附在共晶石墨上生长。最后得到的组织是片状石墨加铁素体(图 5-19)。

接近共晶成分的铁碳合金按稳定系统凝固后，得到的共晶石墨可有两种金相形貌，一种如图 5-19 所示是无方向性均匀分布 (A 型)，另一种是片状与点状石墨聚集成菊花状分布 (B 型)，如图 5-20 所示。一朵菊花所占据的区域就是一个共晶领域。

当合金的碳含量大于 4.25% 时，凝固后的组织中将含有初次石墨，这种初次石墨可呈粗大的片状(图 5-21)，称为 O 型分布。也可呈星状分布(图 5-22)称为 F 型分布。

碳含量在 2.08% 至 4.25% 范围内的亚共晶合金，如果碳含量偏低，则在共晶转变之前将有较多的先共晶奥氏体呈树枝状析出，此时奥氏体-石墨共晶只能在枝晶之间生长，石墨形貌往往如图 5-23 所示。这样分布的石墨叫做 D 型石墨*。

如果在亚共晶、共晶或过共晶合金浇铸前，向液体中加入少量镁或稀土元素并加入硅进行变质处理，则合金凝固后的石墨将呈球状(图 5-24)。

碳含量大于 2.08% 并按稳定系统发生共晶转变的合金，由于其断口呈灰色，叫做灰口铸铁，当石墨呈球状时，称为球墨铸铁。

图 5-24 加镁处理的铁碳合金中的球状石墨 100×

第五节 铁-碳合金的成分、组织与性能间的关系

一、含碳低于 2.11% 并按亚稳系统转变的合金

从铁-渗碳体相图可以看出，这类合金按照它们在室温下的组织，可分为三个成分范围，即 0~0.0218% C (忽略室温下碳在 α 铁中的溶解度)，0.0218~0.77% C 和 0.77~2.11% C。

含碳 0~0.0218% 的合金在室温下由铁素体与沿晶界分布的三次渗碳体组成，三次渗碳体的含量随碳含量的增加而增加。

含碳 0.0218~0.77% 的合金由铁素体和珠光体组成，其中珠光体含量由含碳 0.0218% 时的 0%，直线增加至 0.77% 时的 100%。

碳含量在 0.77~2.11% 范围内的合金则由珠光体和二次渗碳体组成。随着碳含量的增高，二次渗碳体的含量逐渐增多。二次渗碳体沿奥氏体晶界析出，当数量足够多时便会形成连续的网络。

就相组成而言，以上三类合金都由铁素体与渗碳体组成。随着碳含量的增加，渗碳体量

* 当碳含量趋近下限时，分布在先共晶奥氏体枝晶间的石墨片更细更少，叫做 E 型石墨。

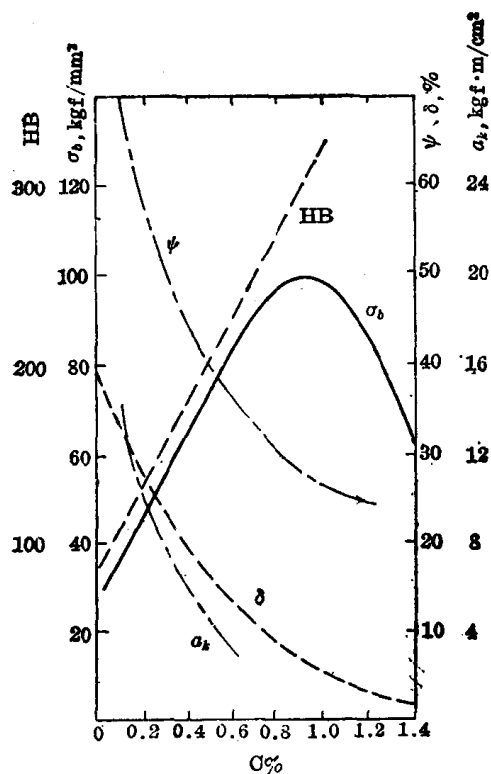


图 5-25 碳含量对缓冷钢的力学性能的影响

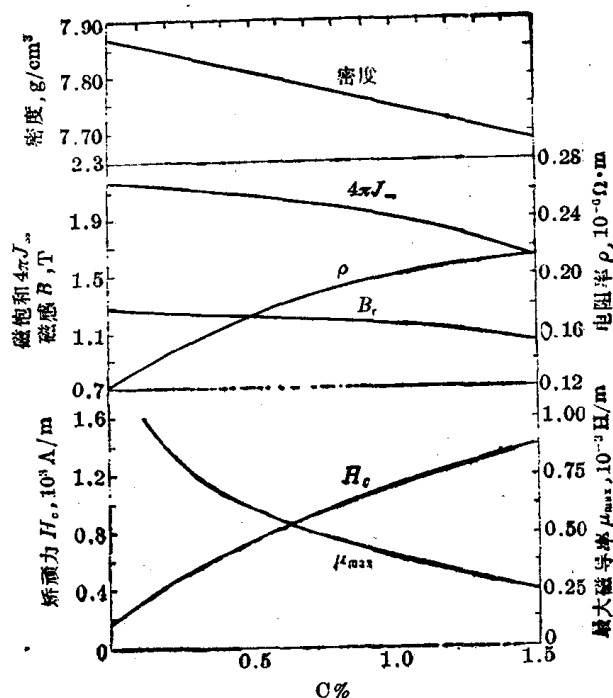


图 5-26 碳含量对缓冷钢的某些物理性能的影响

逐渐增多。根据合金的性能大体上是其组成相性能的算术平均值这一规律，铁碳合金的各项性能与碳含量之间大致都具有直线关系。碳含量对缓冷钢的力学性能与某些物理性能的影响示于图 5-25 与图 5-26。这里需要解释的是抗拉强度 σ_b 在碳含量接近 1.0% 时出现峰值。这是由于脆性的二次渗碳体在碳含量高于 1% 时会形成连续的网络，使钢的脆性大增，因而在用拉伸实验测定其强度时，会在脆性的二次渗碳体处出现早期的裂纹并发展至断裂，使抗拉强度随之降低。

含有较多自由铁素体的低碳钢，其拉伸曲线具有明显的上、下屈服点(图 5-27 中的曲线 a)。如果在超过下屈服点以后卸载并立即重新加载进行试验，试样将发生弹性变形直到第一次的卸载点为止，在其后发生塑性变形时，不出现屈服点，如图 5-27 中的曲线 b 所示。如在卸载后放置一段时间或在 200°C 左右短时间加热后再试验，则屈服点将重新出现，并伴随着屈服应力的提高，如图 5-27 中的曲线 c 所示。这个现象叫做应变时效。应变时效发生时， σ_s 、 σ_b 、HB 增高，而塑性、韧性下降，冷脆倾向增大。一般认为应变时效是一种有害的现象。

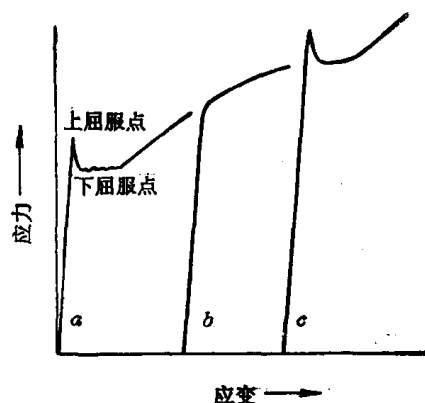


图 5-27 应变时效的示意图

二、含碳 2.11~6.69% 并按亚稳系统转变的合金

这类合金的组织中至少含有总量为 31.5% 的渗碳体，并以含有莱氏体为其特征。

碳含量由 2.11% 增至 4.3% 时，莱氏体含量由 0% 增至 100%。进一步增高碳含量至

6.69%，则莱氏体含量又由 100% 减至 0%，但初次渗碳体却相应地由 0% 增至 100%。由于渗碳体很脆，而莱氏体又是以渗碳体为基体的共晶体，因此所有这类合金都具有很大的脆性。但是，合金的硬度和耐磨性都很高，在某些条件下可用于表面要求高硬度和耐磨性良好的零件如犁铧、火车轮圈、轧辊、球磨机磨球等。

三、按稳定系统转变的合金

按稳定系统转变后，所有合金在室温下均由铁素体和石墨组成。尽管石墨的数量、形貌、大小与分布可因碳含量不同而不同，但这类合金的强度和塑性都很低。这是因为铁素体本来是个强度低而塑性高的相，而石墨本身几乎没有机械强度，由这样两种相组成混合物时，石墨的存在一方面减少了铁素体承受机械载荷的有效断面积，另一方面又由于石墨呈片状形态存在时所具有的尖端效应造成应力集中，使合金的塑性丧失殆尽。

实际上含碳低于 2.11% 的合金在一般情况下都是按照亚稳系统转变的。

对含碳高于 2.08% 的合金，在实际应用中是把成分控制在共晶或亚共晶范围内，并使其在高温区按稳定系统凝固与转变，得到共晶与二次石墨；而在低温区按亚稳系统转变得得到珠光体(图 5-28)。这样的灰口铸铁具有较高的强度和耐磨性，但塑性仍然很低。灰口铸铁的优点是具有优良的吸振性，而且铸造性能和切削加工性良好，在生产中应用很广。如果通过变质制成石墨呈球状分布的球墨铸铁，其力学性能将接近钢的水平。

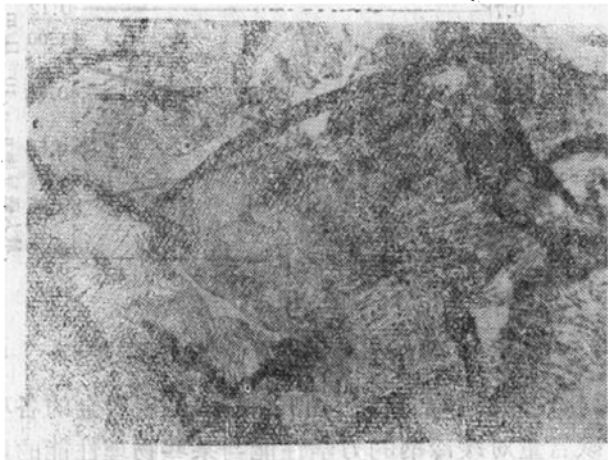


图 5-28 由石墨加珠光体组成的灰口铸铁组织 500×

第六节 钢中的杂质

由于原料和冶炼工艺的限制，实际使用的钢中都含有 $\leq 0.4\%$ Si、 $\leq 0.8\%$ Mn、 $\leq 0.07\%$ S、 $\leq 0.09\%$ P 以及少量的气体元素氧、氮、氢等。其中硅和锰是在钢的冶炼过程中必须加入的脱氧剂，而硫、磷、氧、氮、氢等则是从原料或大气中带来而在冶炼时不能去净的杂质。这些元素的存在对于钢的组织 and 性能都有一定的影响。

一、硅和锰

在钢脱氧时，硅和锰可把 FeO 还原成铁，并形成 SiO_2 和 MnO 。锰还可与钢液中的硫形成硫化锰。这些反应产物大部分进入炉渣，小部分残留钢中成为非金属夹杂物。

脱氧剂中的硅和锰，由于化学平衡的原因，总有一部分溶于钢液中，凝固以后则溶于奥氏体或铁素体中。锰还可溶于渗碳体，形成 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 。溶于铁素体中的硅和锰可提高铁素体的强度，因而也提高钢的强度。当它们的含量大约不超过 1% 时，不降低钢的塑性和韧性。一般认为硅和锰是钢中的有益元素。

需要指出的是，用作冷锻件和冷冲压件的钢材，常因硅对铁素体的强化作用，使钢的弹性极限升高，以至在加工过程中造成模具磨损过快，动力消耗增大。为此冷锻料和冷冲压件常常采用含硅很低、不脱氧的沸腾钢制造。

二、硫

根据图 5-29 所示的铁硫相图可知，硫可溶于液态铁中，但在固态铁中的溶解度极小，并可

与铁形成硫化铁。硫化铁又可与 γ 铁形成熔点仅为 989°C 的 $(\text{Fe} + \text{FeS})$ 共晶体，这种共晶体将在钢液凝固的后期凝固，并存在于奥氏体枝晶之间。由于钢中硫含量一般不超过 0.1% ，故 $(\text{Fe} + \text{FeS})$ 共晶体的量也很少，几乎都是离异共晶。图 5-30 中灰色的网状夹杂物就是共晶体离异之后的 FeS 。

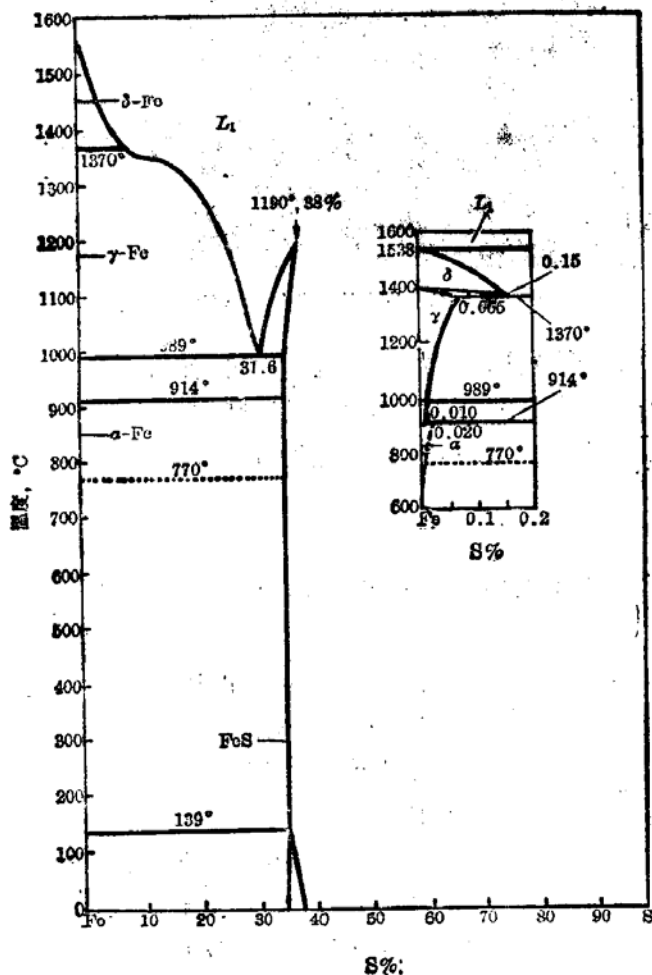


图 5-29 Fe-S 相图

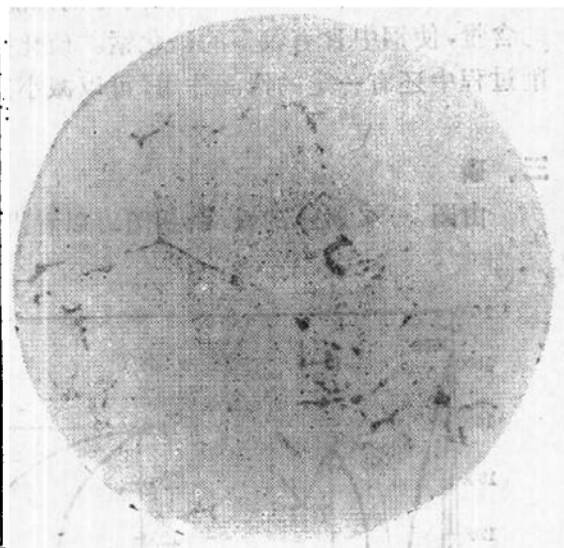


图 5-30 低碳铸钢(含硫 0.28%)中的 FeS 夹杂物，离异共晶体 200 \times

绝大多数的钢都要经过热压力加工，其加热温度一般在 $1150\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间。如果钢中存在 $(\text{Fe} + \text{FeS})$ 共晶体，在这种温度下，它们早已成为液体，一经锻打，钢就会沿晶界开裂。这种现象叫做热脆或红脆。

即使对于不经压力加工的铸件，网状 FeS 的存在对钢的力学性能也是损害极大的。

如果钢液脱氧不良，含有较多的 FeO ，还会形成熔点更低(940°C)的 $(\text{Fe} + \text{FeO} + \text{FeS})$ 三相共晶体，其危害性更大。

钢中的锰可以减弱硫对钢的有害作用。由于锰和硫的化学亲和力大于铁和硫的化学亲和力，所以在含锰的钢中，硫与锰形成硫化锰，从而避免了硫化铁的形成。硫化锰的熔点为 1600°C ，高于热加工温度，并在高温下具有一定塑性，故不会使钢发生热脆。在轧材中，硫化

锰沿轧向呈条状分布(图 5-31), 其外形比较光滑。

硫化锰的形成虽然克服了钢的热脆问题, 但它毕竟是一种非金属夹杂物, 起着割断钢的基体连续性的作用, 会降低钢的疲劳强度、塑性和韧性。

此外, 硫含量过高时, 会使钢铸件在铸造应力的作用下发生热裂, 使焊接件易于在焊缝处发生热裂, 同时还易于在焊接过程中生成 SO_2 气体, 使焊缝产生气孔和疏松。

综上所述, 硫在钢中是一种有害元素。因此在普通质量钢中限制其含量应不大于 0.065%, 在优质钢中规定其含量应在 0.040% 以下, 而在高级优质钢中则不得大于 0.030%, 当要求更高时, 甚至限制其含量在 0.020% 以下。

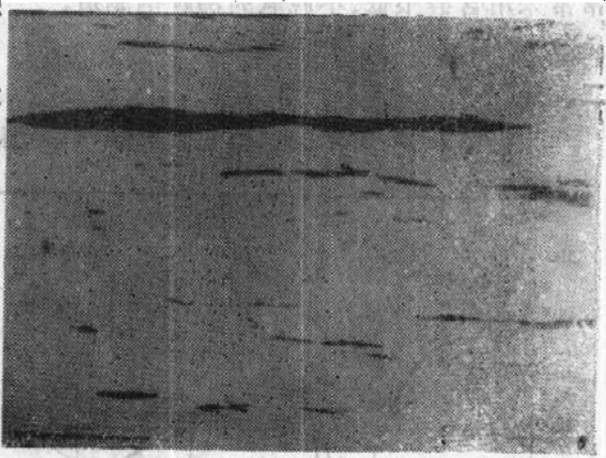


图 5-31 钢中的硫化锰夹杂物 300X

硫只在个别的情况下表现出对钢性能的有利作用。例如在易削钢中可同时提高硫和锰的含量, 使钢中含有较多的硫化锰。硫化锰可降低钢的塑性, 使切屑易于断裂。硫化锰在切削过程中还有一定的润滑作用, 可以减小刀具与工件之间的摩擦, 延长刀具寿命。

三、磷

由图 5-32 所示的铁-磷相图可以看出, 磷在 α 铁中的最大溶解度在 1049°C 可达 2.55%。

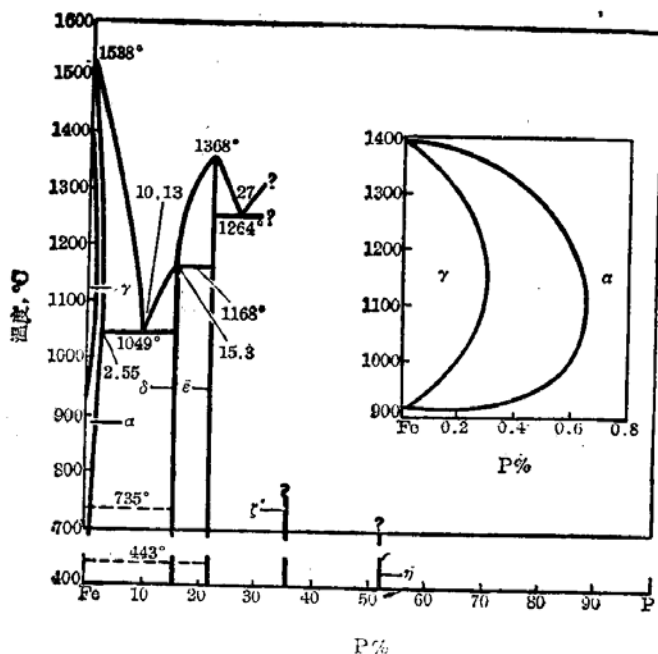


图 5-32 Fe-P 相图的铁端

虽然随着温度的降低, 溶解度将不断下降, 但在室温仍达 1% 左右, 远大于钢中的一般磷含量。因此在一般情况下钢中的磷全部存在于固溶体中。

铁磷合金相图的液相线与固相线的距离很大, 因此磷在铁中具有很强的偏析倾向。又因磷在铁中的扩散速度很慢, 所以对具有磷偏析的钢, 要想获得均匀的组织是困难的。有时必须采用长时间的高温扩散退火才能使钢的组织有所改善。

在铁基合金中, 磷对铁素体较之其它元素具有更强的固溶强化能力(图 5-33), 但是在含磷量较高时它剧烈地降低钢的塑性和韧性。

钢在低温下都会变脆, 这种现象叫做冷脆。开始变脆的温度叫做脆性转化温度, 它与钢的成分及组织状态有关。对于在低温下工作的零件, 要求脆性转化温度低于工作温度。磷在钢中不仅降低钢的冲击韧性, 而

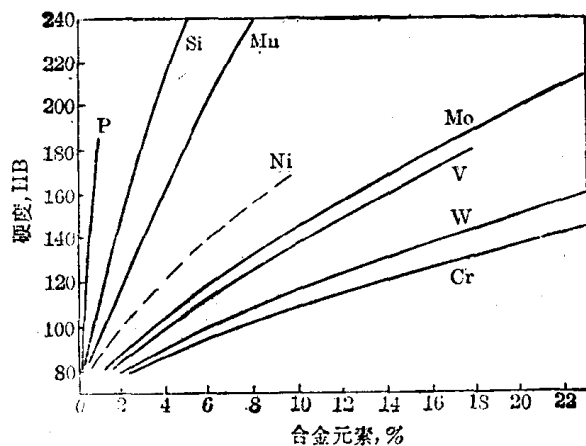


图 5-33 不同元素在铁素体中的固溶硬化效应

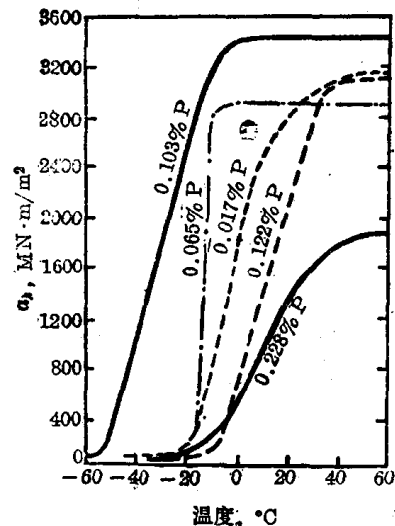


图 5-34 磷对 0.02%C 钢的冲击韧性及脆性转化温度的影响

且当含磷量较高时,会提高钢的脆性转化温度(图 5-34)。

综上所述,磷的有害作用虽然要在含量较高时才能显示出来,但是它的强烈偏析倾向却会使低磷钢也表现出较大的脆性,因此在一般情况下,对钢中的磷含量都需加以严格的限制。工业上对普通质量钢限制在 0.045% 以下,优质钢 $\leq 0.04\%$,而高级优质钢则 $\leq 0.035\%$ 。不过磷的这种有害作用在某些场合也可加以利用。例如在炮弹钢中加入较多的磷可使炮弹在爆炸时产生更多的弹片,杀伤更多的敌人。又如在低碳易削钢中把磷含量提高到 0.08~0.15%,可使铁素体适当脆化,提高切削加工零件的表面光洁度。一般碳素易削钢中都含有较高的磷、硫和锰。

磷和铜一起加入钢中,可以提高钢在大气中的抗蚀性,我国生产的 09MnCuPTi 之类的低合金高强度钢便是其中一例。

四、氮

氮是在冶炼时由炉料及炉气进入钢中的。在平炉钢中,氮含量约为 0.001~0.008%,纯氧顶吹转炉钢中,约为 0.003~0.006%,电炉钢中约为 0.008~0.03%。

由图 5-35 给出的铁氮相图可以看出铁氮系也有共析部分,氮在 γ 铁中的溶解度较大,而在 α 铁中的溶解度在共析温度 590°C 时最大,约为 0.1%。随着温度的下降,其溶解度也急剧降低。在 400、300、200 及 100°C 时

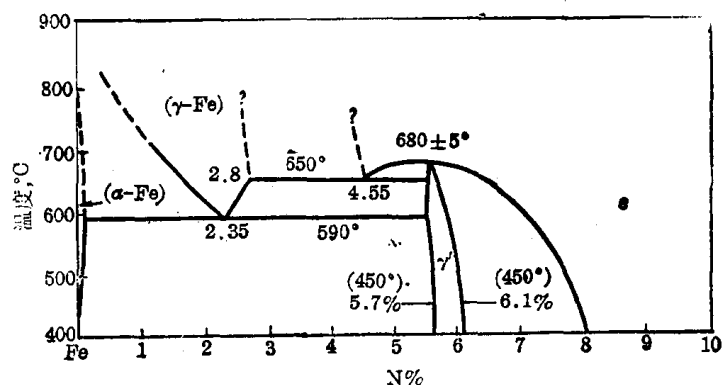


图 5-35 Fe-N 相图

分别约为 0.02、0.01、0.005 及 0.001%。由于氮在 α 铁中的最大溶解度与室温下的溶解度差别较大,因此将含氮较高的钢从高温淬冷时,铁素体中的氮含量将达到过饱和,钢材在

室温长时间放置或稍行加热时，氮就逐渐以氮化铁的形式从铁素体中弥散析出。这会使低碳钢的强度、硬度上升，而塑性、韧性下降，这种现象叫做时效硬化。由于它使低碳钢变脆，所以在一般情况下被认为是有害的。

氮还会使低碳钢产生应变时效。含有微量氮的低碳钢在冷塑性变形之后，性能将随时间变化，即强度、硬度增高，而塑性、韧性降低。这在大量采用低碳钢的建筑工地中是值得注意的问题。

氮是使钢产生蓝脆现象的主要原因。所谓蓝脆是指钢在加热到 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时产生的硬度升高，塑性、韧性下降的现象。因为钢在空气中加热到 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时，由于氧化作用，钢的表面呈现蓝色，故这种现象称为蓝脆。蓝脆一般是有害的，但在截断钢材时也可加以利用。

五、氢

氢是在冶炼过程中，由含水的炉料及潮湿的大气带入钢中的。在含氢的还原性保护气氛中加热钢材、酸洗钢件以及在酸性溶液中电镀钢件时，氢都可以被钢件吸收，并通过扩散进入钢的内部。

氢在铁中的溶解度很小(例如在 900°C 的 α 铁中只有大约 $3\times 10^{-4}\%$)。它在钢中的含量一般很少，但对钢的危害却很大。这主要是由于氢溶解于固态钢中时，对钢的屈服点和抗拉强度没有明显的影响，但却剧烈地降低钢的塑性。

六、氧

炼钢是靠氧化除去原料中的杂质的。尽管最后经过脱氧，但总有一定数量的氧残留在钢中。钢中的氧含量与炼钢方法、钢的成分及脱氧操作有关。对低碳钢来说，平炉钢约为 $0.02\sim 0.03\%$ ，电炉钢约为 $0.01\sim 0.02\%$ ，而侧吹碱性转炉钢约为 $0.04\sim 0.07\%$ 。

氧在铁中的溶解度很小，在 700°C 时， α 铁能溶氧 0.008% ，而在 500°C 以下降至小于 0.001% 。在钢中，氧几乎全部存在于氧化物中。至于形成什么样的氧化物，则视钢中含有元素的种类及数量而定。常见的氧化物有 Al_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 、 FeO 等，它们往往还会形成复合氧化物或硅酸盐。

钢中各种氧化物的总量，随钢中氧含量的增加而增加。讨论氧含量对钢的性能的影响，实际上是讨论氧化物对钢的性能的影响。这种影响主要取决于氧化物的数量、大小、形状和分布，而这些又与氧化物的种类及钢的凝固、加工过程有关。

总的说来，钢中氧含量增高时，钢的塑性、韧性降低，脆性转化温度升高，疲劳强度下降。在轧压温度下塑性较好的夹杂物，特别是硅酸盐，轧压时将沿压延方向伸长，且两端比较尖锐，对横向力学性能影响尤大。此外，这些夹杂物还使冷冲压性能及切削加工性变坏。

本章小结

由于钢和铸铁在工业上的广泛应用，铁碳系是最重要的二元系。本章扼要地介绍和分析了铁碳系中的相及两种相图——亚稳定的 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图和稳定的 $\text{Fe}-\text{FeO}$ 相图。铁碳系中可能存在的相有液相、 δ 固溶体、奥氏体、铁素体、渗碳体和石墨。 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图上有 $L+\delta$

— γ 、 L — $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 和 γ — $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 三个恒温转变线；Fe-C 相图与 Fe-Fe₃C 相图的不同之处主要在于共晶转变是 $L \rightarrow \gamma + \text{C}$ ，而共析转变是 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{C}$ 。稳定系统和亚稳定系统之间的能量平衡关系可由图 5-37 表明。

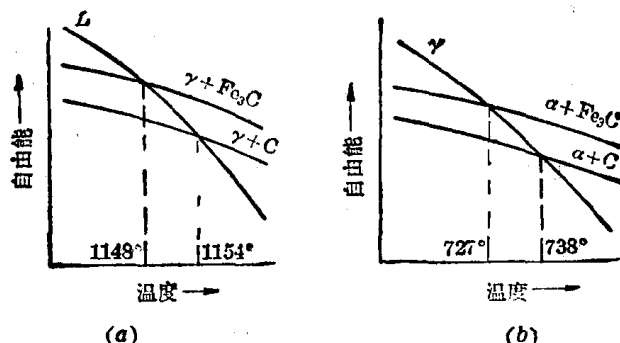


图 5-36 铁碳系中共晶转变(a)与共析转变(b)的能量平衡关系

本章还介绍了平衡转变时，铁碳系中各种组织组成物的组织形貌，讨论了铁碳系的成分、组织和性能间的关系。

工业用钢除铁、碳以外，还含有硅、锰、硫、磷等元素。它们对钢的组织 and 性能具有不同性质和不同程度的影响。在生产实践中对这些杂质要加以控制。

本章重要名词

δ 铁	γ 铁	α 铁
石墨	渗碳体	铁-碳相图
铁-渗碳体相图	铁-石墨相图	奥氏体
铁素体	珠光体	亚共析钢
共析钢	过共析钢	先共析铁素体
先共析渗碳体	初次渗碳体	二次渗碳体
三次渗碳体	共晶渗碳体	共析渗碳体
莱氏体	变态莱氏体	先共晶奥氏体
先共晶渗碳体	白口铸铁	灰口铸铁
球墨铸铁	奥氏体-石墨共晶	共晶石墨
初次石墨	二次石墨	时效硬化
共析石墨	应变时效	易削钢
热脆	冷脆	蓝脆

习 题

1. 试根据铁-渗碳体相图作铁碳合金在 950°C、860°C、727°C 及 600°C 时各有关相的 C%-自由焓曲线(示意图)。

2. 分析含碳 0.2%、0.4% 及 1.2% 的铁碳合金按亚稳系统从液态平衡冷却到室温的转变过程。用冷却曲线和组织示意图说明各阶段的组织。指出温度为 1500°C、1100°C、750°C、728°C、726°C 及室温时各组

组织组成物的成分与重量分数。

3. 分析含碳 3.5% 的铁碳合金按亚稳系统从液态平衡冷却到室温的转变过程, 并计算各组织组成物在室温下的重量分数及各组成相的重量分数。

4. 分别计算铁碳合金中二次渗碳体与二次石墨的最大可能含量。

5. 计算变态莱氏体中共晶渗碳体、二次渗碳体和共析渗碳体的含量。

6. 有一含碳 2.0% 的铁碳合金试样, 室温组织中观察到少量莱氏体, 试分析其原因。

7. 有一含碳 2.2% 的铁碳合金, 室温组织为珠光体与厚网络状渗碳体, 没有发现莱氏体, 试分析其原因。

8. 有一碳钢试样, 室温平衡组织为珠光体 + 网状二次渗碳体。二次渗碳体重量百分数约为 1%。试估算这种钢的碳含量。

9. 试用自由焓-成分曲线解释双重铁碳相图中虚线在实线右上方的必然性。

参 考 文 献

- [1] Hornbogen, E., *Physical Metallurgy of Steels*, in *Physical Metallurgy*, Cahn, R. W., ed., North Holland Pub. Co., 1970.
- [2] 金属学编写组, 金属学, 上海人民出版社, 1977.
- [3] 李炯辉等, 钢铁材料金相图谱, 上海科学技术出版社, 1981.
- [4] Pearson, W. B., *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, 1972, p. 618.
- [5] 谢希文, 关于渗碳体的晶体结构, 第三届金属学研究讨论会资料, 1983.

第六章 固态金属中的扩散

扩散是物质中原子(分子)的迁移现象,是物质传输的一种方式。在气体及液体中,物质传输一般是由对流和扩散结合进行。在固体中不存在对流,扩散成为物质传输的唯一方式。扩散问题可以从两个方面进行讨论:一是扩散现象的宏观规律;二是扩散的微观机制。

第一节 常扩散系数下的恒温扩散

一、扩散第一方程

虽然固体金属中单个原子的运动是毫无规则的,但从大量原子统计来看,却可能存在原子的扩散流。例如,一条沿纵向存在着浓度梯度的单相合金棒,经高温加热一段时间后,将有较多的溶质原子自浓度高的一侧移向浓度低的一侧,使合金棒沿纵向的浓度梯度减小,溶质原子在棒中的分布变得比较均匀(图 6-1)。

菲克(A. Fick)1855 年指出:在单位时间内通过垂直于扩散方向的某一单位面积截面的扩散物质流量(称为扩散通量 J),与此处的浓度梯度成正比。这就是菲克第一定律,其数学表达式被称为扩散第一方程。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (6-1)$$

式中 x 为沿扩散方向的距离。 C 是体积浓度,即单位体积物体中扩散物质的质量,单位为 kg/m^3 。 D 称为扩散系数,单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。负号表示扩散物质流的方向与浓度下降的方向一致。扩散通量 J 的单位是 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

第一定律只能解决稳态扩散、即扩散过程中合金各处的浓度及浓度梯度不随时间改变 ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$) 的扩散问题。

二、扩散第二方程

绝大多数扩散过程是非稳态扩散。图 6-1 表示由两根浓度不同的单相合金棒组成的扩散偶中纵向的溶质浓度分布曲线。可以看出,棒中各处的浓度梯度随扩散时间不断发生变化。解决这样的扩散问题,除了利用式(6-1)外,还须根据质量平衡关系建立适用的微分方程。

图 6-2 的影线部分表示由相距 dx 的两个垂直于 x 轴的平面割取的微小体积。 J_1 和 J_2 分别表示流入小体积及从小体积中流出的扩散物质通量。由质量平衡关系可得

(在微小体积中积存的质量) = (流入的质量) - (流出的质量)

设两平面的面积均为 A 。由于 $J_2 = \frac{\partial J}{\partial x} dx + J_1$, 故这里的物质积存速率 $= J_1 A - J_2 A =$

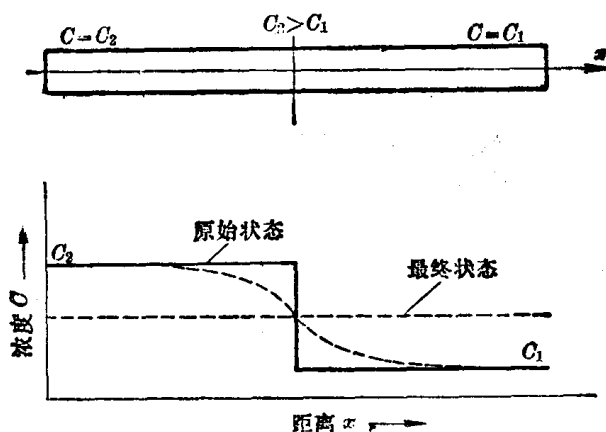


图 6-1 扩散对溶质原子分布的影响

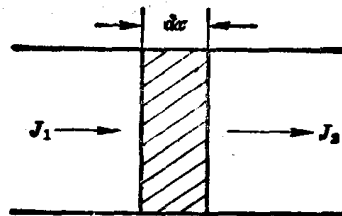


图 6-2 扩散通过微小体积的情况

$$-\frac{\partial J}{\partial x} A \Delta x \quad (6-2)$$

稳态扩散时 $J_1 = J_2$, $\frac{\partial J}{\partial x} = 0$; 非稳态扩散时 $J_1 \neq J_2$, $\frac{\partial J}{\partial x} \neq 0$ 。

微小体积内的物质积存速率,也可用体积浓度 C 的变化率来表示,在微小体积 $A \Delta x$ 内物质积存速率为

$$\frac{\partial (C A \Delta x)}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} A \Delta x \quad (6-3)$$

将式(6-3)与(6-2)联系起来,约去 $A \Delta x$, 即得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (6-4)$$

将式(6-1)代入式(6-4), 可得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6-5)$$

这就是菲克第二定律的表达式,称为扩散第二方程。如果扩散系数 D 与扩散物质浓度无关,则式(6-5)可写为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6-6)$$

对于三维扩散问题,扩散第二方程应表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (6-7)$$

如果浓度梯度是球对称的,而且 D 为恒量,第二方程可表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (6-8)$$

实际上合金固溶体中溶质原子的扩散系数并非恒量,而是随浓度改变的变量,这使得扩散方程的求解十分困难。通常是近似地把 D 作为恒量来处理。

三、扩散第二方程的应用

扩散第二方程表达了在某一位置(距原点 x 处)扩散元素浓度随时间变化的速率与该处